

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Paul LEITZ

Ingénieur E. N. S. E. M.

Contribution à l'Étude de Piles Solaires en Couche Mince

Soutenue publiquement le 28 Juin 1971 devant la Commission d'Examen

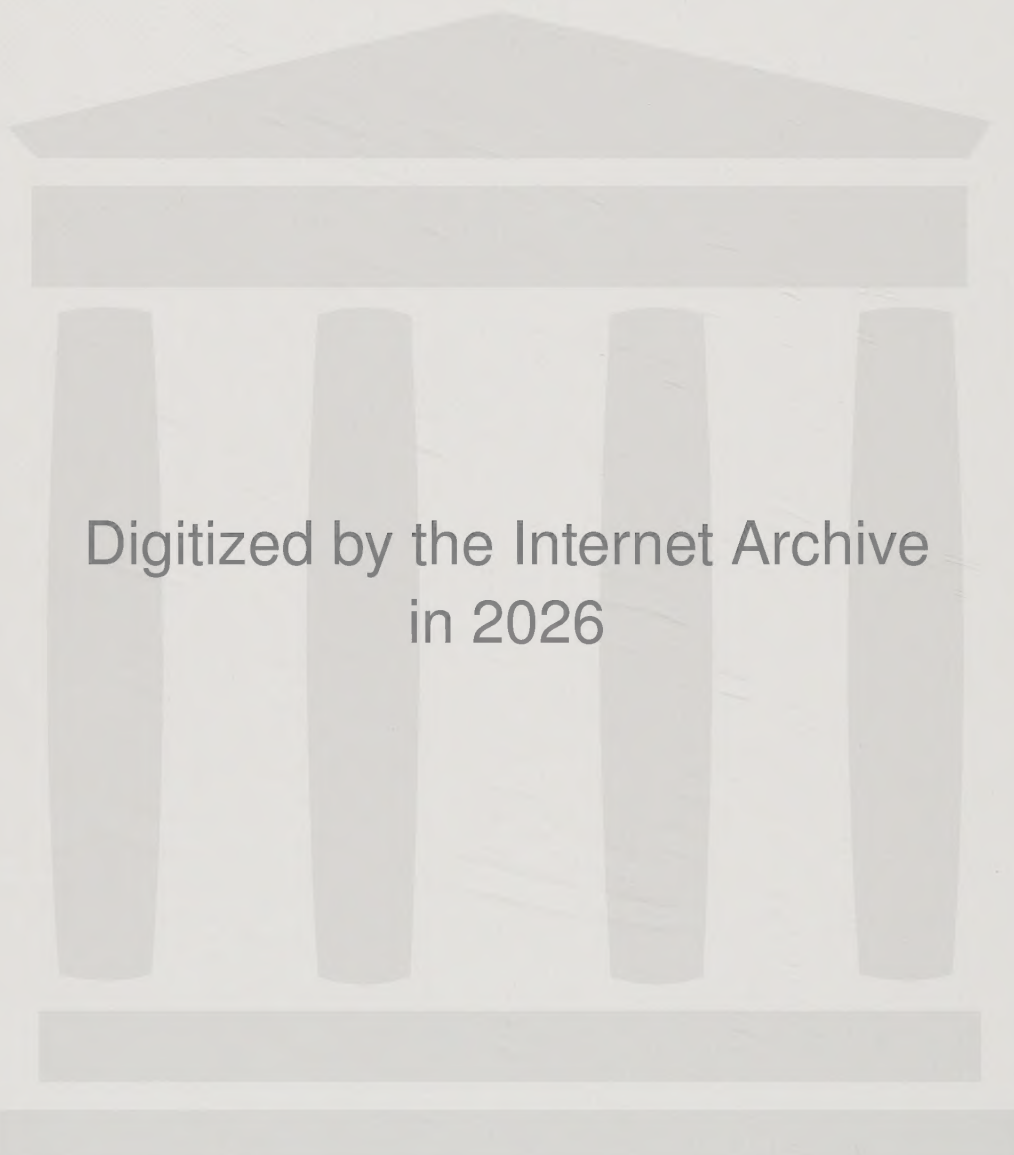
Membres du Jury :

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. R. GUILLIEN

A. HADNI

W. PALZ



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0018

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Paul LEITZ

Ingénieur E. N. S. E. M.

Contribution à l'Étude de Piles Solaires en Couche Mince

Soutenue publiquement le 28 Juin 1971 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. R. GUILLIEN
A. HADNI
W. PALZ

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Paul FEITZ

Ingénieur E.N.S.E.M.



Contribution à l'étude de Piles Solaires en Couche Mince

Soutenue publiquement le 28 juin 1971 devant la Commission d'examen

Membres du Jury :

Président : M. J. BARRIOL
Examinateurs : MM. R. GUILLEN
A. HADNI
W. PALZ

AVANT-PROPOS

Ce travail qui faisait l'objet d'un contrat d'études avec le C.N.E.S., a été effectué à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique, dans le Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide que dirige Monsieur le Professeur R. GUILLIEN, Directeur de l'Institut de Génie Biologique et Médical. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ma gratitude pour ses conseils et ses encouragements qui m'ont soutenu tout au long de mes recherches.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. BARRIOL qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury ainsi qu'à Monsieur le Professeur A. HADNI qui a bien voulu en faire partie.

Je suis heureux de formuler ma reconnaissance à Monsieur W. PALZ, Direction des Programmes et du Plan du C.N.E.S., pour les nombreuses et fructueuses discussions qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens également à remercier Monsieur S. RAVELET ainsi que Monsieur G. MARCHAL pour leur aide éclairée.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux, chercheurs et techniciens du laboratoire, qui m'ont aidé par leurs conseils et la cordialité de nos relations qui ont été un facteur déterminant pour la réussite de cette recherche.

Je tiens enfin à remercier Madame MEYER pour la gentillesse et la compétence avec lesquelles elle s'est acquittée de la dactylographie de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	pages.
<u>I - INTRODUCTION</u>	1.
A) <u>MATERIAUX UTILISES DANS LA CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE EN ENERGIE ELECTRIQUE</u>	2.
1) <u>Semiconducteurs du groupe IV</u>	2.
2) <u>Semiconducteurs III-V</u>	3.
3) <u>Semiconducteurs II-VI et I-VI</u>	4.
B) <u>EQUATIONS DE BASE ET PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE SOLAIRE</u>	8.
1) <u>Mécanismes de fonctionnement des piles solaires</u>	8.
2) <u>Circuit équivalent d'une pile solaire</u>	10.
3) <u>Circuits équivalents améliorés</u>	13.
C) <u>RENDEMENT DE CONVERSION ENERGETIQUE DES PILES SOLAIRES</u>	14.
1) <u>Rendements théoriques</u>	14.
2) <u>Pertes de puissance</u>	15.
3) <u>Réponse spectrale d'une pile Cu_2Te-CdTe</u>	17.
<u>II - ETUDE DES PILES AU CdTe</u>	21.
A) <u>ETUDE DU CONTACT CdS-CdTe</u>	22.
1) <u>Caractéristique I-V d'une structure In-CdTe-CdS-Mo</u>	22.
2) <u>Influence de la barrière CdS+ CdTe sur le comportement d'une pile</u>	23.
3) <u>Considérations théoriques sur la barrière CdS-CdTe</u>	24.
4) <u>Interprétation des résultats</u>	25.

	<u>Pages</u>
B) <u>COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES</u>	26.
1) <u>Introduction</u>	26.
2) <u>Application des CTS aux jonctions</u>	26.
3) <u>Méthode expérimentale</u>	28.
C) <u>ETUDE DES PILES SOUS ECLAIREMENT MONOCHROMATIQUE</u>	30.
D) <u>CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION DES PILES</u>	33.
1) <u>Détermination de la hauteur de la barrière</u>	34.
E) <u>VARIATION DE LA TENSION EN CIRCUIT OUVERT EN FONCTION DE L'INTENSITE D'ECLAIREMENT ET DE LA TEMPERATURE</u>	39.
F) <u>EXPERIENCES SUR LA STABILITE DES PILES A TEMPERATURE ELEVEE</u>	42.
1) <u>Dégradation thermique des piles au CdTe à 150°C</u>	42.
2) <u>Effets transitoires à température élevée</u>	43.
G) <u>EXPERIENCES DE DIFFUSION ET MODELE DE LA JONCTION $Cu_2Te-CdTe$</u>	45.
1) <u>Expériences de recuit sur des piles de type II</u>	45.
2) <u>Premier modèle</u>	46.
a) <u>Epaisseur de la barrière</u>	47.
b) <u>Effet Tunnel</u>	48.
c) <u>Effet Schottky</u>	49.
3) <u>Deuxième modèle</u>	51.
a) <u>Diffusion de Cu dans le CdTe</u>	51.
b) <u>Piles effluées non recuites</u>	52.
c) <u>Piles effluées partiellement recuites</u>	54.
4) <u>Discussion et conclusion</u>	58.

	<u>Pages</u>
III - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES PILES AU CdS	60.
A) <u>CARACTERISTIQUES GENERALES DES PILES S.A.T.</u>	61.
B) <u>INFLUENCE DE L'EPaisseur DU Cu_2S SUR LA REponse DE LA PILE</u> <u>ECLAIREE PAR UNE LUMIERE VISIBLE ET ULTRAVIOLETTE</u>	65.
C) <u>EXPERIENCES DE RECUIT</u>	66.
D) <u>DISCUSSION ET CONCLUSION</u>	67.
<u>CONSIDERATION SUR LE RENDEMENT DES PILES AU "CdS" et AU "$CdTe$"</u>	68.
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	71.

I - INTRODUCTION

La pile solaire convertit une partie de l'énergie électromagnétique des radiations optiques en énergie électrique. Elle représente l'application la plus importante de l'effet photovoltaïque. Elle consiste principalement en une jonction semiconductrice de type p-n à grande surface. La face arrière de la pile est munie d'un contact ohmique. Une grille métallique très fine ou un peigne à transparence élevée (90 %) constitue le contact supérieur (voir figure 1).

Le soleil étant la source d'énergie, les différents paramètres d'une pile solaire (épaisseur des couches n et p, largeur de la bande interdite du semiconducteur...) doivent être optimisés en vue d'exploiter au mieux le spectre énergétique du soleil. Les principes de fonctionnement restent pourtant les mêmes, si le soleil est remplacé par une autre source de photons (rayons γ , rayons X, lampe à décharge ou à incandescence...) ou par une source de particules énergétiques (neutrons, protons, particules α , particules β ...).

Actuellement, les piles solaires représentent pour les satellites la principale source d'énergie à longue durée de vie. Des batteries rechargeables sont couramment utilisées conjointement avec les piles solaires pour couvrir les besoins d'énergie lorsque le satellite se trouve en éclipse. Les batteries aident aussi à fournir une puissance de pointe qui excède la capacité des piles solaires.

En considérant le marché que représentent les programmes spatiaux des différents pays, les satellites de communication, de navigation et météorologiques on comprend l'intérêt et les efforts consacrés au développement des piles solaires. D'autre part, il n'est pas exclu que des progrès technologiques et un changement du climat économique ne leur ouvrent la porte à un marché terrestre aussi important que varié. C'est surtout dans les pays en développement, en général ensoleillés, que des systèmes photovoltaïques combinés à des batteries rechargeables devraient trouver des applications pour éclairage de maisons et pour de petites activités commerciales et industrielles.

A) MATERIAUX UTILISES DANS LA CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE EN ENERGIE ELECTRIQUE.

1) Semiconducteurs du groupe IV.

Ce fut grâce à des expériences sur des cylindres et des disques coupés dans des lingots de Si que R.S. OHL ^[1] découvrit en 1941 l'effet photovoltaïque dans une jonction p-n située dans un cristal semi-conducteur.

Par suite d'une avance technologique plus rapide du Ge due à sa plus grande inertie chimique, l'effet photovoltaïque a d'abord été étudié sur des échantillons de ce matériau. Le Ge a été abandonné au profit du Si à la suite des premières études théoriques, qui montraient qu'il était peu adapté à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ^[2].

En 1954, les laboratoires BELL ont présenté leur batterie solaire ^[3]. C'était la première pile solaire à rendement élevé (6% sous éclairement solaire) et elle employait une jonction p-n diffusée. Dès 1955, les meilleurs rendements observés ont été de 11 %, pour passer à 14 % en 1958. Ces progrès représentent un immense effort technologique : amélioration du matériau de base, diminution de la réflexion des photons par l'emploi d'une couche antiréfléchissante, réduction de la résistance série, optimisation du dessin des grilles collectrices et diminution de la vitesse de recombinaison des porteurs à la surface.

Les travaux récents sur les piles solaires au Si visent surtout à augmenter le rapport puissance recueillie / poids de pile : (W/kg) et à réduire les effets néfastes dus aux rayonnements cosmiques.

Notons encore que les piles au Si, dont le rendement est voisin de 11 % pour la production industrielle, sont seules prévues actuellement sur des projets. Ceci est dû à leur rendement élevé, jusqu'à maintenant le plus important de ceux de tous les matériaux photoconducteurs. De plus, elles sont les seules à avoir la qualification spatiale.

Le Si est un semiconducteur à bande interdite indirecte. Les structures des bandes d'énergie des semiconducteurs peuvent être divisées en deux types :

- semiconducteurs à bande interdite directe, dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence a lieu pour la même valeur du vecteur d'onde dans la zone de Brillouin.
- semiconducteurs à bande interdite indirecte, lorsque les extrêmes sont situés à des vecteurs d'onde différents.

Les transitions indirectes mettent en jeu l'absorption simultanée d'un photon et d'un phonon ou l'absorption d'un photon et l'émission d'un phonon. Par conséquent, le coefficient d'absorption α du Si est faible. Il faut donc que les piles solaires au Si soient :

- épaisses (α étant petit) donc sensibles au rayonnement et lourdes. (L'épaisseur varie de 100 à 300 μm selon les fabricants).
- monocristallines (pour avoir des durées de vie des porteurs élevées), donc fragiles, chères à fabriquer et réalisables seulement en petite surface (4 à 12 cm^2).

2) Semiconducteur III-V

H. WELKER fut le premier à faire vers 1952 une étude systématique des composés III-V et à en montrer les propriétés semiconductrices ^[4]. Peu après, une analyse théorique ^[5] a montré qu'un certain nombre de composés III-V (InP, GaAs, AlSb) devrait fournir des rendements plus élevés que le Si.

Le GaAs étant le plus prometteur, de gros efforts ont été consacrés au développement d'une pile p-n monocristalline au GaAs. La bande interdite de ce matériau est directe. Mais l'avantage dû à une valeur élevée du coefficient d'absorption α est compensé par de faibles valeurs de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Ceci provient de la durée de vie très courte de ces porteurs par suite de recombinaisons directes. Le rendement maximum observé sur des piles monocristallines de très petite surface était de 13 % ^[6]. (Il faut se méfier des rendements annoncés, étant donné qu'il est impossible d'avoir une mesure du rendement absolu dans les conditions d'utilisation.)

Ces piles ont montré certains avantages sur les piles au Si à température élevée et sous irradiation. Pourtant, leur prix de revient 10 fois plus élevé, et l'inconvénient des très petites surfaces a fait ralentir les travaux depuis 1964.

Les piles GaP - GaAs obtenues par diffusion de phosphore dans le GaAs (As rétrodiffusant et étant remplacé par P) montraient des rendements de l'ordre de 4 % ^[7]. Il semble que ces mauvais rendements étaient dus à une technologie déficiente.

Les piles au GaP qui montrent une réponse extrinsèque dans certains cas, ne dépassent pas des rendements de 2,5 % pour les piles extrinsèques et 1,1 % pour les piles intrinsèques. ^[8]

Comparativement au GaAs et GaP les autres semiconducteurs III-V n'ont pas été l'objet de travaux intensifs. Citons juste pour mémoire AlSb (matériau très difficile) et InP.

En résumé nous pouvons noter que les matériaux III-V n'ont pas pu être retenus en raison des problèmes de technologie particulièrement difficiles auxquels on se heurte. Ces mêmes difficultés se présentent aussi lors de la mise au point d'autres composants à partir de ces matériaux (diodes Gunn, avalanche...).

3) Semiconducteur II-VI et I-VI.

Les travaux sur le CdS ont débuté en 1954 par la découverte d'un effet photovoltaïque prononcé sur des monocristaux dotés de contacts supérieurs redresseurs en Ag, Au, Cu ou Pt et d'un contact ohmique inférieur d'In. La réponse spectrale de cet effet photovoltaïque n'était pas liée à la bande interdite E_g du CdS ($E_g \approx 2,4$ eV) mais montrait une importante réponse dans l'infra-rouge. De plus, le courant de court-circuit correspondant à une longueur d'onde déterminée était fonction de l'histoire du cristal. ^[9]

Ces deux phénomènes qu'on retrouve sur les photopiles en couche mince CdS-Cu₂S passionnent les chercheurs depuis une quinzaine d'années.

Il faut noter ici que seul le CdS de type n est connu, une conductivité de type p n'ayant jamais été observée de façon concluante. Il fallait donc trouver un contact bloquant photosensible sur le CdS. Des barrières en Cu métallique ou d'un composé de Cu furent les plus employées.

Dès 1960 les piles au CdS monocristallines ont été abandonnées au profit de celles en couche mince. Celles-ci sont pliables et d'un prix de revient moins élevé tout en donnant des rendements comparables ^[10]. La figure 1 montre la coupe d'une pile en couche mince telle qu'elle est fabriquée de nos jours. Le contact supérieur en Cu_2S est obtenu par trempage d'une couche mince en CdS dans une solution acide d'ions cuivreux. ^[11]

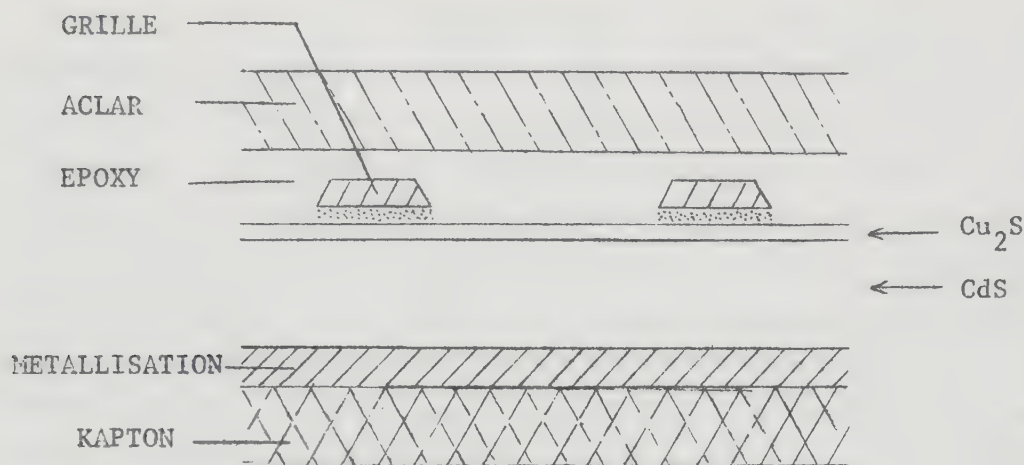


FIG. 1

Le Cu diffuse dans la couche de CdS ; du Cd passe en solution. Il y a formation d'une couche de Cu_{2-x}S dont l'épaisseur dépend de la température de la solution (proche de 90°C) et de la durée de trempage (quelques dizaines de secondes). Le contact ohmique inférieur est en Kapton métallisé. Les meilleurs rendements (7,3 % à 25°C sous un éclairement de 140 mW/cm^2) ont été observés à la S.A.T. ^[12]

Malheureusement, sous éclairage prolongé en lumière blanche la tension en circuit ouvert diminue. Une récupération partielle est observée en mettant la pile en court-circuit qu'elle soit éclairée ou non ^[13]. Cette dégradation est interprétée comme due à une décomposition du Cu_{2-x}S avec formation de Cu libre. Selon la valeur de x et de la température le Cu_{2-x}S prend différentes formes cristallines. Les recherches actuelles ont surtout pour objet de mettre au point une pile CdS stable à 60°C et ayant une durée de vie de 7 ans.

L'élimination des problèmes de stabilité rendra la pile au CdS compétitive avec celle au Si de par son prix de revient, sa résistance aux chocs et surtout sa puissance massique (W/Kg) qui dépasse celle obtenue sur piles au Si.

L'observation d'un effet photovoltaïque sur le CdTe fut mentionnée pour la première fois dans un rapport de la R.C.A. ^[14]. Dès 1955 le CdTe, par suite de son gap bien adapté à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, subit un développement intensif. Les premiers dispositifs étaient des monocristaux de type n ou p dont la surface était recouverte de métaux dopants appropriés.

Après un recuit, le contact métallique avait une transmission optique de 50 %. Il assurait une barrière près de la surface. Dès que l'on remarqua qu'il était possible de faire des piles en couches minces performantes, le travail sur les monocristaux fut abandonné. En 1961 démarra le projet de la Général Electric de développer une photopile au CdTe. Il a abouti à la pile en couche mince $\text{Cu}_{2-x}\text{Te} - \text{CdTe}$ (fig. 2). Tout comme pour le CdS, le Cu_{2-x}Te était formé par trempage de couches minces de CdTe dans une solution d'ions cuivreux. Les couches minces polycristallines de CdTe étaient déposées en phase vapeur (température du substrat comprise entre 400 et 500°C) sur du CdS également déposé en phase vapeur (température du substrat proche de 150°C). Le CdS sert à obtenir un contact de faible résistance entre la couche polycristalline de CdTe et le substrat qui est en Mo ^[15].

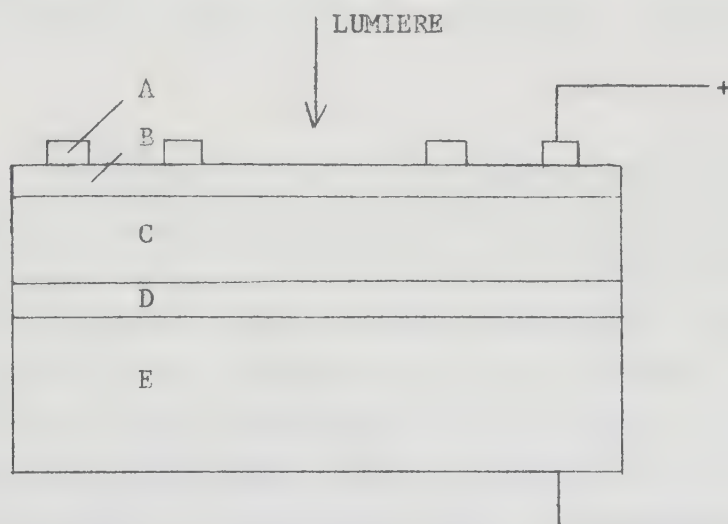


FIG. 2.

- | | |
|------------------------------------|---------|
| A = grille en or | |
| B = p - Cu_{2-x}Te | (400 Å) |
| C = n - CdTe | (10 μ) |
| D = n - CdS | (1 μ) |
| E = feuille en Mo | (20 μ) |

Les travaux ont été abandonnés aux Etats-Unis en 1967 par suite de la dégradation rapide des piles à température élevée (supérieure à 60°C). A l'époque les meilleurs rendements observés étaient de $\approx 6\%$. ^[16] (100 mW/cm², 25° C).

En 1966, a commencé en France à la R.T.C., le développement de piles au CdTe en couche mince sous contrat CNES. Structuellement la pile est identique à celle fabriquée par la General Electric, mais les méthodes de formation des différentes parties de la pile ont été changées. Le Cu_{2-x}Te est notamment déposé par évaporation flash. La R.T.C. obtient couramment des rendements de 6 % sous un éclairement de 100 mW/cm² ^[17]

Nous constatons que les piles au CdS aussi bien que celles au CdTe utilisent comme contact redresseur un composé de Cu. Ces matériaux I-VI et les caractéristiques physiques intéressantes qu'ils présentent sont la raison profonde de l'essor que les piles en couches minces ont pris depuis 10 ans. Pour la pile au "CdS" le contact supérieur en Cu₂S est épais donc absorbant et le Cu₂S est déterminant pour le rendement de la pile. Le Cu₂Te par contre est mince et son épaisseur est surtout déterminée par des considérations de résistance série.

L'effet photovoltaïque a été observé sur d'autres semi-conducteurs II-VI mais sans susciter des efforts comparables à ceux consacrés au CdS et au CdTe. Notons que récemment des rendements de 4 % ont été obtenus par dépôt d'une barrière en Cu₂Se sur des monocristaux en CdSe ^[18].

Conclusion

Il apparaît qu'un travail immense a été accompli entre 1955 et 1965 dans le domaine des piles solaires. Les dépenses des U.S.A. pour le développement des piles au CdS seul s'élèvent à 10 millions de dollars. Pourtant le Si, sur lequel l'effet photovoltaïque dans les jonctions p-n a été découvert, reste toujours le matériau le plus intéressant. Il ne faut pas oublier que le Si, qui est un semiconducteur utilisé dans la fabrication de nombreux dispositifs électroniques (diodes, transistors, circuits intégrés..) est bien connu sur le plan technologique. De plus, le prix du matériau de base est faible. Il est probable que les progrès technologiques des autres semi-conducteurs vont amener des évolutions de cet état de fait, car la plupart des piles étudiées avaient des propriétés spécifiques séduisantes. D'autre part il est possible qu'un composé ternaire présente toutes les qualités requises pour faire une bonne pile solaire.

B) EQUATIONS DE BASE ET PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE SOLAIRE

1) Mécanismes de fonctionnement des piles solaires

Pour des raisons de simplicité, nous considérons une pile solaire dont la jonction est une homojonction (par exemple une pile au Si). Une telle jonction existe dans un même matériau semiconducteur lorsque la concentration en impuretés passe du type accepteur au type donneur. A l'équilibre thermique le niveau de Fermi à travers le matériau est constant (figure 4a), il existe alors une charge d'espace dans la jonction. Cette charge d'espace implique un champ électrique et par conséquent une courbure des bandes. Le champ électrique empêche les trous dont la concentration est plus élevée du côté p de diffuser en permanence du côté n. L'inverse est vrai pour les électrons ^[19]. A l'équilibre thermique et à l'obscurité, le courant global qui traverse la jonction est nul. En adoptant les notations suivantes :

I_n^N - densité de courant d'électrons allant de la région N vers la région P

I_p^N - densité de courant de trous allant de la région N vers la région P

I_n^P - densité de courant d'électrons allant de la région P vers la région N

I_p^P - densité de courant de trous allant de la région P vers la région N

Nous pouvons écrire (voir figure 4a)

$$- I_n^N + I_p^N + I_n^P - I_p^P = 0 \quad (I_1)$$

$$\text{et } - I_n^N + I_n^P = 0$$

$$I_p^N - I_p^P = 0$$

Poseons $I_{nS} = I_n^N = I_n^P$

$$I_{pS} = I_p^N = I_p^P$$

Lorsque la pile est soumise à un flux lumineux il y a création de paires électron-trou dans la pile (figure 4 b). L'endroit où les photons sont absorbés dépend de leur énergie.

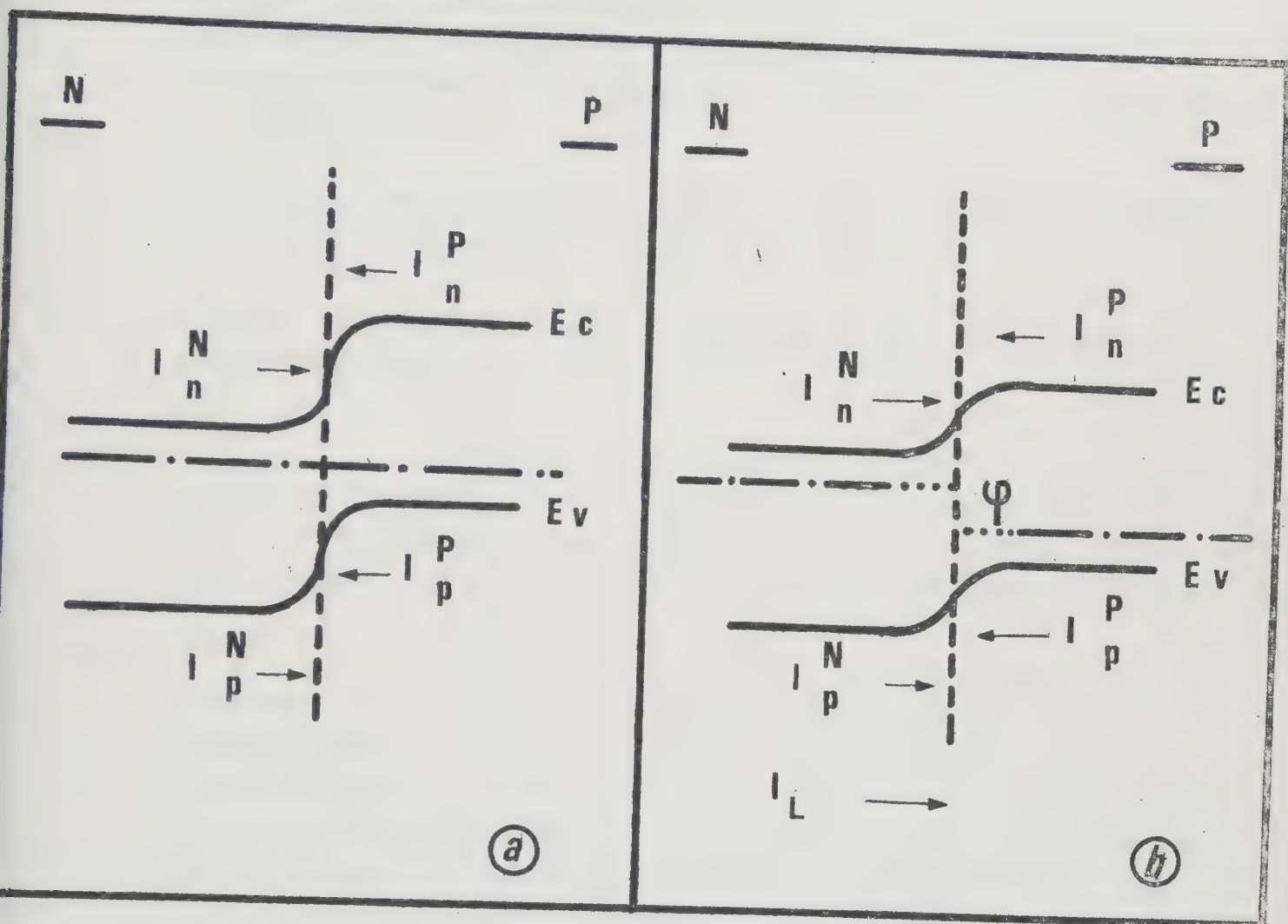


fig.4

- un photon très énergétique ($h\nu \gg E_g$) est absorbé sur une très courte distance. Si l'énergie cinétique des porteurs créés est supérieure à E_g ils peuvent en principe transmettre cette énergie à un électron de la bande de valence qui passe dans la bande de conduction. L'absorption d'un seul photon peut ainsi conduire à la création de plusieurs paires électron-trou par suite d'ionisation par impact. Ce phénomène devient important pour le CdTe lorsque $h\nu > 3,5 \text{ eV}$ [207]
- un photon d'une longueur d'onde voisine du front d'absorption du matériau peut être absorbé dans tout le volume de la pile.
- lorsque l'énergie $h\nu$ du photon est inférieure à E_g , il traverse à priori la pile sans être absorbé.

L'énergie cinétique des porteurs créés est habituellement supérieure à l'énergie moyenne des électrons et des trous en équilibre thermique avec le réseau. Mais cette énergie excédentaire est cédée au réseau dans un temps τ_R . (temps de relaxation qui est très faible : $\approx 10^{-11}$ secondes)

Supposons que des paires électron-trou soient créées dans la région N seule. Les porteurs minoritaires (trous dans le cas présent) diffusent de part et d'autre de l'endroit où ils sont créés. Lorsqu'un porteur minoritaire atteint la région de la jonction, le champ électrique qui existe dans la jonction l'entraîne vers la région P qui se charge positivement. Soit I_L le courant de trous dû à l'éclairement. L'accumulation de charges positives dans la région P va abaisser le niveau de Fermi dans cette région.

Le déplacement des niveaux d'énergie sous éclaircissement va favoriser l'écoulement des électrons thermiques de la région N vers la région P et des trous thermiques en sens inverse, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Nous pouvons alors écrire :

$$I_L - I_n^N + I_p^N + I_n^P - I_p^P = 0 \quad (I_2)$$

I_p^N et I_n^P ne sont pas modifiés par l'illumination. Par contre I_n^N et I_p^P par suite du décalage des niveaux de Fermi dans les régions N et P s'écrivent maintenant (voir figure 4 b) :

$$I_n^N = I_{nS} \exp q\phi / kT$$

$$I_p^P = I_{pS} \exp q\phi / kT$$

en substituant ces expressions dans l'équation (I₂) nous obtenons :

$$I_L - I_{nS} (\exp q\phi / kT - 1) - I_{pS} (\exp q\phi / kT - 1) = 0$$

et en posant $I_S = I_{nS} + I_{pS}$

$$I_L - I_S (\exp q\phi / kT - 1) = 0$$

Comme la phototension apparaissant aux bornes du circuit est égale à la différence entre les niveaux de Fermi des semiconducteurs n et p nous obtenons finalement ^[21]

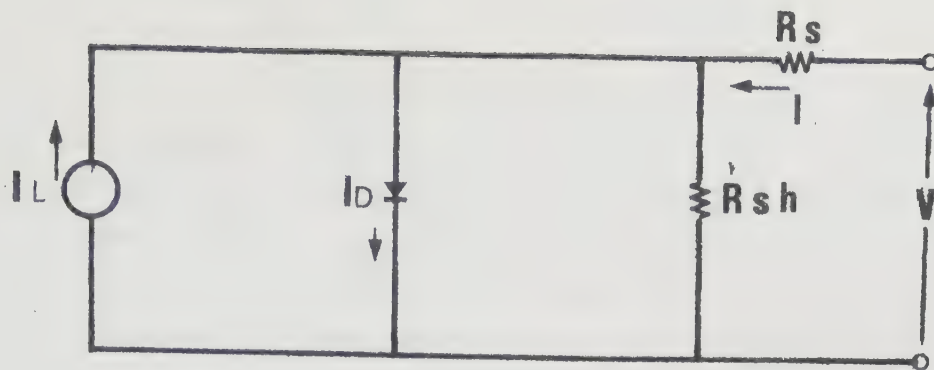
$$V_{co} \neq \phi = kT/q \log (1 + I_L/I_S) \quad (I_3)$$

Les piles réelles obéissent à une équation légèrement modifiée tenant compte des imperfections de la diode (voir équation I₈)

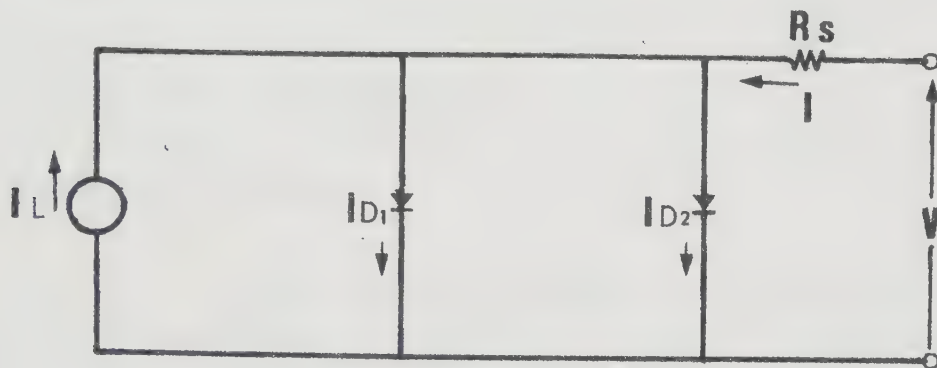
2) Circuit équivalent d'une pile solaire

Les différents circuits équivalents des piles solaires décrivent d'autant mieux leur comportement réel qu'ils sont plus complexes donc d'un emploi peu aisé. Le circuit équivalent le plus simple sous irradiation est montré sur la figure 3a. Le courant créé par les photons incidents est noté I_L et est représenté par un générateur de courant. La fabrication des jonctions de surface élevée pose des problèmes d'homogénéité de l'épaisseur de la zone de déplétion. Une partie des porteurs traversent la barrière en des endroits où elle présente des défauts. Pour tenir compte de ce courant dont l'importance sous tension appliquée est décrite par la loi d'Ohm, la diode est shuntée par une résistance R_{sh} dans le schéma équivalent.

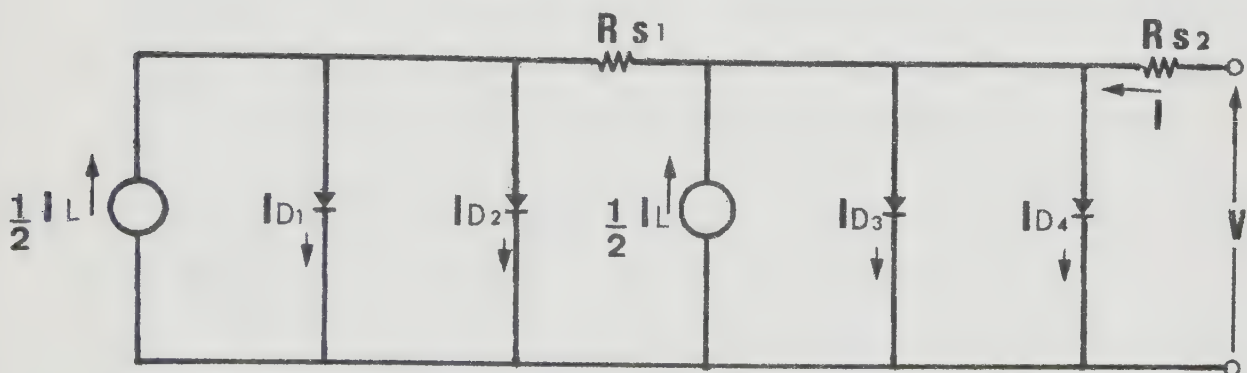
En appliquant la loi de Kirchhoff au circuit représenté figure 3a nous obtenons :



(a)



(b)



(c)

fig.3

$$I = I_S \{ \exp [q(V - R_S I) / AkT] - 1 \} + (V - I R_S) / R_{sh} - I_L \quad (I_4)$$

Le premier terme à droite de cette égalité décrit le courant traversant la diode ; I_S est le courant de la diode à l'obscurité sous polarisation inverse ($|V| > 100$ mV) ; le facteur A décrit la qualité de la diode. Dans le cas idéal $A = 1$. Cette valeur, qui découle de la théorie de la diode de Shockley^[22], n'est observée que sur des diodes au Ge. Pour les diodes au Si et en général pour des semiconducteurs ayant une bande interdite plus large que le Ge la valeur de A est supérieure à l'unité. En prenant en considération les phénomènes de création et de recombinaison des porteurs par l'intermédiaire de centres d'impureté dans la région de charge d'espace, des valeurs de A allant jusqu'à 2 ont été expliquées^[23]. Expérimentalement, des valeurs de A plus élevées sont rencontrées. Pour des piles au Si, A est compris entre 2,5 et 3^[24]. Ces valeurs élevées n'ont pas encore trouvé d'explication théorique.

Des tracés de l'équation (I_4) pour différentes valeurs de R_S (0 et 5 Ω) et de R_{sh} (∞ et 100 Ω) en fixant les autres grandeurs ($I_S = 10^{-9}$ A, $I_L = 0,1$ A, $T = 300^\circ K$) ont fait constater qu'une résistance shunt de seulement 100 Ω ne change pas de façon appréciable la puissance disponible alors qu'une résistance série de 5 Ω a un effet catastrophique^[25]. Nous supposons par conséquent R_{sh} très grand dans ces calculs. Le courant et la puissance à la sortie du dispositif s'écrivent donc :

$$I = I_S \{ \exp [q(V - I R_S) / AkT] - 1 \} - I_L \quad (I_5)$$

$$P = I V = I \{ A kT/q \times \text{Log} [1 + (I + I_L) / I_S] \} + R_S I^2 \quad (I_6)$$

$$= V I_S [\exp \beta (V - I R_S) - 1] - V I_L \quad (I_7)$$

$$\text{où } \beta = q / AkT$$

Lorsque le courant dans le circuit extérieur est nul nous obtenons la relation qui exprime la tension en circuit ouvert V_{co} en fonction du photocourant

$$V_{co} = A kT/q \times \text{Log} (1 + I_L / I_S) \quad (I_8)$$

La puissance maximale dissipée dans le circuit extérieur se calcule facilement en écrivant la condition $\delta P / \delta V = 0$ et en posant

$$R_S = 0 :$$

$$P_{pm} = V_{pm} \times I_{pm} = \beta I_L V_{pm}^2 / (1 + \beta V_{pm}) \times (1 + I_S/I_L) \quad (I_9)$$

Le rendement η d'une pile solaire est défini comme étant le rapport de la puissance maximale recueillie dans le circuit extérieur à la puissance lumineuse incidente P_{in} .

$$\begin{aligned} \eta &= I_{pm} \times V_{pm} / P_{in} \\ &= \beta I_L V_{pm}^2 / (1 + \beta V_{pm}) \times (1 + I_S/I_L) \times 1/P_{in} \quad (I_{10}) \end{aligned}$$

Compte tenu du fait que $I_S/I_L \ll 1$ nous constatons que le rendement augmente lorsque l'intensité d'éclairement, proportionnelle à I_L , augmente. Ceci s'explique par les considérations suivantes : la création d'une paire électron-trou exige toujours la même énergie. Mais plus l'éclairement est élevé, plus la tension aux bornes du circuit extérieur est importante et plus la fraction exploitable de l'énergie des photoporteurs est grande. Pourtant ceci est seulement vrai pour une longueur d'onde donnée. Dans le cas de la lumière blanche venant du soleil, une variation de l'intensité solaire implique toujours un changement du spectre énergétique.

Dans la littérature le rendement est souvent exprimé en fonction d'éclairements correspondant à AM0 ou AM1.

- la puissance du rayonnement lumineux solaire vaut 140 mW/cm² dans l'espace environnant la terre. Cette puissance, qui varie légèrement au cours des saisons, est notée A.M.0. (densité de masse d'air zéro)
- sur terre, au niveau de la mer, la puissance du rayonnement solaire ne dépasse pas 100 mW/cm². Cette puissance est appelée AM1 (densité de masse d'air un). AM1 est par ailleurs impossible à obtenir étant donné qu'au niveau de la mer il y a toujours une absorption due à l'humidité. La mesure du rendement des piles se fait donc en montagne où AM est légèrement inférieur à 1.

A AM0 et à AM1 correspondent des spectres énergétiques différents par suite de l'absorption plus importante de la partie bleue du spectre par l'atmosphère terrestre (oxygène, brume). La lumière bleue est absorbée dans les piles sur de très courtes distances, dans des zones perturbées.

La réponse spectrale des piles chute de la partie rouge vers la partie bleue du spectre. Il en résulte que les "rendements AMO" sont toujours inférieurs (de l'ordre de 20 %) aux "rendements AMI"

3) Circuits équivalents améliorés

On a constaté que les caractéristiques courant-tension (I-V) d'une pile solaire ne peuvent pas être décrites avec beaucoup de précision par le circuit représenté figure 3a. Ceci provient de deux effets dont l'un est lié à la jonction p-n, l'autre à la résistance série de la pile.

- la caractéristique expérimentale Log I-V d'une pile solaire maintenue à l'obscurité présente souvent deux portions exponentielles. En plus, la région de transition entre les deux portions peut être décrite par la somme des deux fonctions exponentielles. Ceci nous amène au circuit équivalent de la figure 3b.

L'équation (I_5) est à ce moment remplacée par la relation :

$$I = I_{S1} \{ \exp [q(V - IR_S) / A_1 kT] - 1 \} + I_{S2} \{ \exp [q(V - IR_S) / A_2 kT] - 1 \} - I_L \quad (I_5)$$
 dans laquelle I_{S1} , I_{S2} et A_1 , A_2 désignent respectivement les courants de saturation et les facteurs de qualité des deux diodes.

- la résistance série d'une pile solaire provient principalement des résistances de contact entre semiconducteurs et électrodes (A - B, D - E sur la figure 2), de la résistance de la couche de type n (C) et celle de type p (B), de la résistance interne des deux contacts (A,E) ; dans le cas présent il faut y ajouter la résistance due aux contact CdS-CdTe (C - D) et à la couche de CdS (D). Grâce à une technologie adéquate toutes ces résistances ont été pratiquement éliminées à l'exception de celle provenant de la couche de type p (B). Cette couche doit être mince pour obtenir de bons rendements. La faible épaisseur de cette couche entraîne une résistance carrée élevée. Or cette résistance ne peut pas être représentée par une résistance discrète : la distance parcourue dans la couche superficielle (B) avant d'atteindre la grille collectrice (A) dépend de l'endroit d'où le porteur sort de la jonction (interface B - C) pour pénétrer dans la couche p (B). Cette répartition non uniforme du courant détermine une résistance distribuée. Pour tenir compte de ceci, WOLF et RAUSCHENBACH [24]

proposent de séparer la pile en deux parties (figure 3 c.) Les résistances volumiques, les résistances de contact et une partie de la résistance superficielle sont représentées par R_{S2} . R_{S1} tient compte de la deuxième partie de la résistance superficielle. Expérimentalement on a constaté que le rapport entre R_{S1} et R_{S2} varie selon les piles considérées ^[24]

C) RENDEMENT DE CONVERSION ENERGETIQUE DES PILES SOLAIRES

1) Rendements théoriques

CUMMEROW a publié en 1954 la première analyse détaillée de l'effet photovoltaïque dans les jonctions p-n ^[26]. Il a calculé la puissance maximale fournie à un circuit extérieur et le rendement sous éclairement monochromatique. Il a appliqué les expressions obtenues au cas du Ge. Au cours de la même année il a étendu son analyse au Si et a effectué une intégration du rendement pour le spectre du corps noir se trouvant à 5760°K ^[27]. Pour augmenter le rendement de conversion CUMMEROW a suggéré l'utilisation d'un semiconducteur ayant un gap de 2 eV. Le concept du gap optimum a été depuis d'un considérable intérêt. Plusieurs auteurs ^[28/29/30] ont approfondi la question en introduisant des paramètres supplémentaires comme la variation du gap en fonction de la température, la profondeur de la jonction, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires... Certains de ces travaux sont résumés dans le tableau 1 ^[31].

Auteur	Source d'éclairement	Intensité d'éclairement (mW/cm ²)	Gap optimum	Rendement théorique des piles au Si (%)
CUMMEROW	Corps noir 5760°K	108	≈ 2	17
RITTNER	id	100	1,5	22,5
PFANN + VAN ROOSBROECK	Soleil	86	/	18
PRINCE	AMI	108	1,38	21,7
LOFERSKI	AMI	106	1,43	20,5
WOLF	AMI	100	1,26	21,6
MUSER	Corps noir 6000°K	/	/	16
SHOCKLEY	id	100	1,35	30

TABLEAU 1

Les analyses de MUSER et de SHOCKLEY se basent uniquement sur des constantes thermodynamiques. Tous les autres travaux mentionnés emploient des grandeurs empiriques des semiconducteurs.

Le rendement maximum qu'on puisse obtenir sur des semiconducteurs ayant une largeur de bande interdite de 0,7 à 2,4 eV est tracé sur la figure 5 pour deux températures ^[30]. Le photocourant I_L est déterminé par le spectre solaire hors de l'atmosphère terrestre pour une densité énergétique de 135 mW/cm². Le rendement de collection a été supposé égal à l'unité. Les pertes dues à la réflexion, à la résistance série et à la résistance shunt ont été négligées. C'est le GaAs qui a le meilleur rendement à l'ambiante dans ces conditions idéales. Les rendements de conversion, élevés pour le CdTe et faibles pour le CdS se rapportent à des systèmes à homojonction p-n type Si. Comme il est actuellement impossible d'obtenir du CdS ou du CdTe de type p de faible résistivité, ces valeurs n'ont qu'un intérêt limité. Par ailleurs, les méthodes de calcul employées ne s'appliquent pas aux jonctions du type CdS-Cu₂S, le Cu₂S étant un matériau très mal connu.

2) Pertes de puissance

Certaines causes de perte de puissance dans les cellules solaires sont dues au mécanisme de fonctionnement lui-même. Celui-ci impose le rendement théorique optimal. L'analyse de WOLF ^[32] est une des plus complètes.

1. La réflexion à la surface a été réduite à des valeurs très faibles
2. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons a deux conséquences :

a) seuls les photons ayant une énergie $h\nu$ égale ou supérieure à celle requise pour créer une paire électron-trou ($h\nu \geq E_g$) sont absorbés dans la pile (on néglige l'absorption par porteurs libres). La partie exploitable du spectre solaire dépend donc du semiconducteur.

b) étant donné la valeur finie de l'absorption α d'une part, l'épaisseur réduite de la pile d'autre part, certains photons capables de créer des paires électron-trou traversent la pile sans être absorbés. Cette perte d'absorption devient importante pour des longueurs d'onde proches du gap où α diminue.

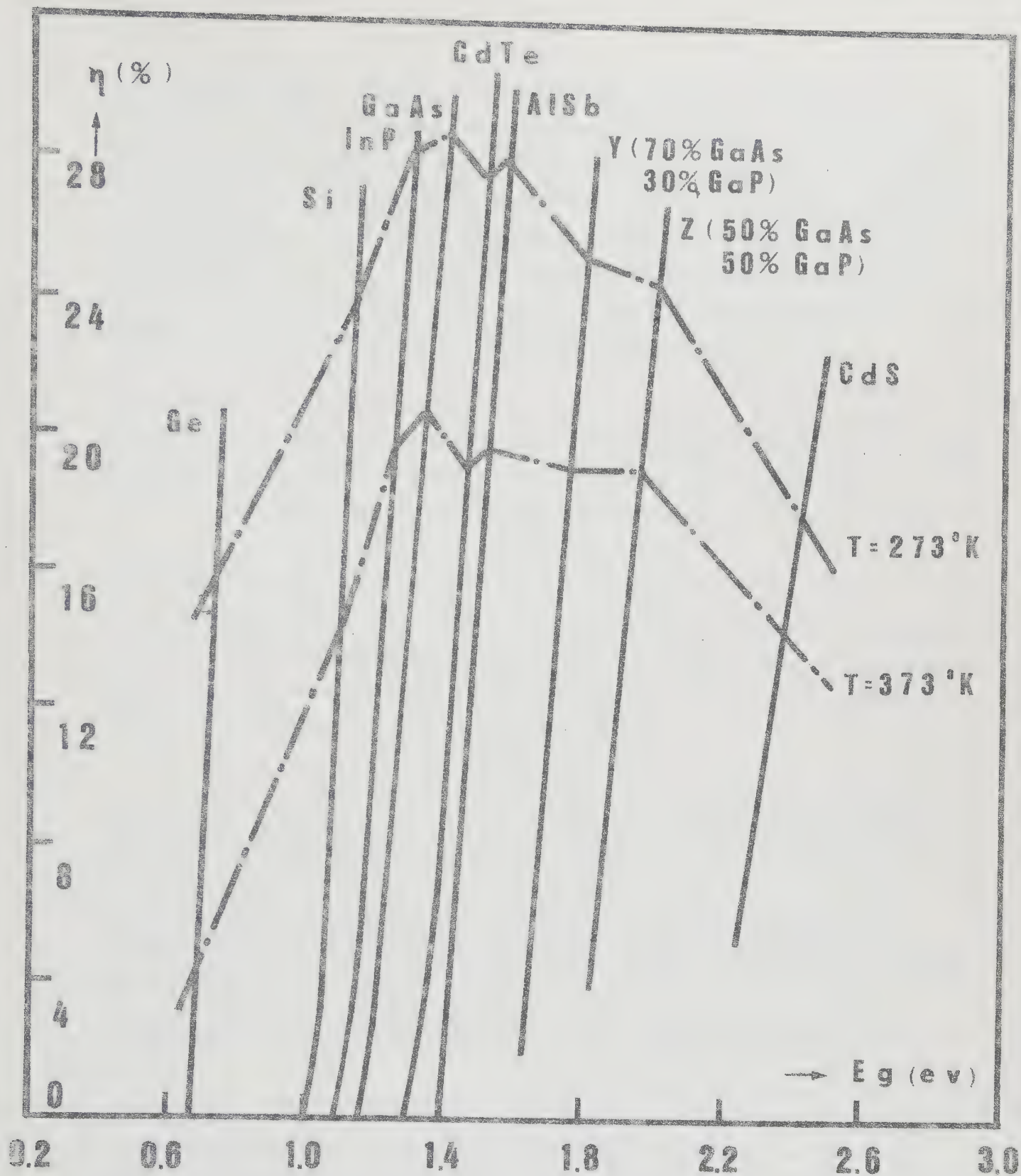


fig. 5

3. Les photons dont l'énergie $h\nu$ est supérieure au gap E_g cèdent toute leur énergie aux porteurs au moment de l'absorption. Les porteurs libres perdent rapidement cette énergie par création de phonons pour retomber à l'énergie minimale E_v (pour les trous) ou E_c (pour les électrons). L'énergie utilisable correspond donc à l'énergie de séparation E_g des paires électron-trou. Par suite de 2. et de 3. les semiconducteurs à E_g faible peuvent absorber beaucoup de photons, mais chaque photon absorbé ne peut fournir que peu de travail. L'inverse est vrai pour les semiconducteurs à gap élevé.

4. Les paires électron-trou sont créés dans le volume de la pile ; pour contribuer à la puissance recueillie les porteurs minoritaires doivent diffuser jusqu'à la jonction. A cause de la longueur de diffusion limitée des porteurs minoritaires, tous les porteurs photocréés ne sont pas collectés.

5. A priori V_{co} peut atteindre E_g/q , mais en pratique on a $V_{co} < E_g/q$

6. Par suite de la nature exponentielle de la caractéristique I-V théorique, la tension de la pile fonctionnant au point de puissance maximale est inférieure à la tension en circuit ouvert ; de même, le courant correspondant à ce point est inférieur au courant de court-circuit.

Malheureusement, il existe dans une pile réelle d'autres mécanismes de perte de puissance, qui en principe peuvent être éliminés, mais qui en pratique sont imposés par la technologie :

1. Recombinaison des porteurs par l'intermédiaire d'états de surface.
2. Recombinaison au niveau du contact ohmique arrière où la durée de vie des porteurs minoritaires est théoriquement nulle.
3. Recombinaison des porteurs dans le volume, y compris la zone de charge d'espace.
4. Dans la pile idéale, la hauteur de la barrière est égale au gap énergétique du semiconducteur. Ceci revient à faire coïncider E_F avec E_c ou E_v . A ce moment le semiconducteur est dégénéré et la durée de vie des porteurs minoritaires est réduite. Ceci entraîne une faible longueur de diffusion et par conséquent une collection de porteurs médiocre.

Le fait que E_F se trouve à quelques kT de E_v ou E_c a principalement deux conséquences :

a) le courant de saturation I_s est plus important que dans le cas idéal. la tension en circuit ouvert est donc plus faible.

b) Il se produit un échauffement par effet Peltier au niveau des contacts métal-semiconducteur se trouvant à l'avant et à l'arrière de la pile. Cette énergie est libérée lorsque les porteurs majoritaires passent du niveau E_c ou E_v du semiconducteur au niveau E_F de la bande de conduction (ou de valence) du métal.

5. Des courants de fuite à travers la jonction, causés par des imperfections sont surtout importants aux bords d'une pile où des chemins obliques se forment facilement.

6. D'autres mécanismes de conduction peuvent s'établir à travers la jonction (émission de champ, effet tunnel,...)

7. La résistance série due aux régions n et p, aux contacts métal-semiconducteur, à la grille, au contact arrière, peut provoquer un léger échauffement.

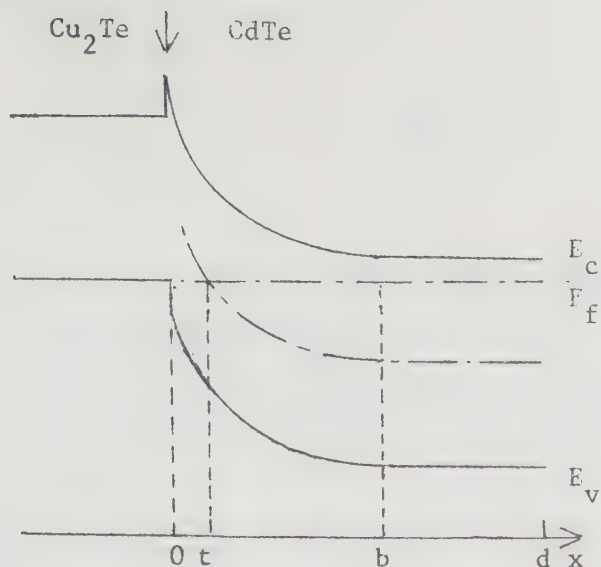
3) Réponse spectrale d'une pile Cu_2Te -CdTe

Le Cu_2Te est un semiconducteur dégénéré de type p ayant une conductivité de l'ordre de $500 \Omega^{-1}cm^{-1}$ [33]. C'est un matériau à gap indirect. Sa constante d'absorption est donc faible. ($\alpha \approx 10^3 cm^{-1}$). La largeur de la bande interdite est voisine de 1 eV. Le gap optimal pour la conversion de l'énergie solaire est proche de 1,4 eV. Le Cu_2Te est donc moins intéressant de ce point de vue que le CdTe ($E_g = 1,45 eV$). Il est donc souhaitable de réaliser une couche de Cu_2Te aussi mince que possible pour que le plus grand nombre de photons possible puisse atteindre le CdTe. La couche mince de Cu_2Te réalise d'une part un contact redresseur sur le CdTe, d'autre part elle sert comme contact supérieur collecteur semitransparent.

En négligeant les problèmes d'homogénéité, l'épaisseur de la couche de Cu_2Te (400 Å) est déterminée par deux exigences contradictoires :

- elle doit être peu absorbante, donc mince.
- elle doit être peu résistante, donc épaisse.

Nous supposons dans le calcul qui suit que la couche de Cu_2Te apporte une contribution négligeable à la conversion énergétique.



Les porteurs collectés proviennent à ce moment de trois régions distinctes

- I) Région de charge d'espace de type p
- II) Région de charge d'espace de type n
- III) Région de diffusion de type n

I) Région de charge d'espace de type p.

Soit N_γ le nombre de photons incidents à une longueur d'onde γ déterminée, α' le coefficient d'absorption du Cu_2Te correspondant à cette longueur d'onde et R la réflexion des photons à la surface de la pile et à l'interface $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}$, alors le nombre N_1 de photons pénétrant dans la couche de CdTe s'écrit :

$$N_1 = N_\gamma \{1 - R\} \exp[-\alpha' \times 4 \times 10^{-6}]$$

Nous considérons que chaque photon absorbé contribue au courant de court-circuit et fait circuler un porteur dans le circuit extérieur. Nous négligeons la recombinaison à l'interface $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{CdTe}$ par suite du champ élevé qui existe à cet endroit dans le CdTe . Par conséquent, en notant α le coefficient d'absorption du CdTe , le courant de court circuit pour une longueur d'onde déterminée vaut :

$$I_I = q N_1 [1 - \exp(-\alpha t)] \quad (I_{II})$$

II) Région de charge d'espace du type n

Tout comme pour la région I nous admettrons que par suite du champ existant dans cette région, le rendement quantique est unitaire

$$I_{II} = q N_1 [\exp(-\alpha t) - \exp(-\alpha b)] \quad (I_{II})$$

III) Région de diffusion de type n

Dans le cas monodimensionnel et pour une injection de porteurs faible, l'équation de diffusion pour les trous s'écrit :

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - p_0}{\tau_p} + G_p = 0 \quad (I_3)$$

Dans cette équation D_p désigne, la constante de diffusion pour les trous, τ_p la durée de vie et p_0 la concentration des trous à l'équilibre. G_p est le taux de création des trous dû à l'excitation optique. En employant la loi d'absorption optique de Lambert, G_p peut se mettre sous la forme :

$$G_p = \alpha N \exp(-\alpha x) \quad (I_4)$$

où N est la densité de photons transmise dans la région de diffusion :
 $N = T N_\gamma$

Un tel modèle monodimensionnel est bien suffisant dans notre cas particulier. La longueur et la largeur de la pile sont beaucoup plus grandes que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, si bien que les effets de surface aux bords de la pile peuvent être négligés.

La solution de l'équation de diffusion s'écrit :

$$p - p_0 = p_1 \exp(-x/L_p) + p_2 \exp(x/L_p) - p_3 \exp(-\alpha x) \quad (I_5)$$

Les constantes p_1 , p_2 et p_3 sont déterminées par les conditions aux limites :

$$D_p \frac{dp}{dx} = S(p - p_0) \quad \text{pour } x = d \quad (I_{16})$$

$$p = p_0 \exp(qV/kT) \quad \text{pour } x = b \quad (I_{17})$$

où S désigne la vitesse de recombinaison des porteurs à la surface arrière et V la tension de polarisation à travers la diode.

On trouve finalement :

$$p_1 = \frac{(-S/D_p - \alpha) p_3 \times \exp(-\alpha d + b/L_p) - (1/L_p - S/D_p) p_3 \times \exp(-\alpha b + d/L_p)}{2 [S/D_p \operatorname{sh}(d - b)/L_p - 1/L_p \operatorname{ch}(d - b)/L_p]}$$

$$p_2 = \frac{(1/L_p - S/D_p) p_3 \times \exp(-\alpha b - d/L_p) - (-S/D_p - \alpha) p_3 \times \exp(-\alpha d - b/L_p)}{2 [S/D_p \operatorname{sh}(d - b)/L_p - 1/L_p \operatorname{ch}(d - b)/L_p]}$$

$$P_3 = \frac{N\alpha L_p^2}{D_p (L_p^2 \alpha^2 - 1)}$$

Pour obtenir ces expressions nous avons pris la tension V dans l'équation (I_7) égale à zéro. Cette simplification ne réduit nullement la généralité du résultat étant donné que pour $V < V_{co}$ le courant I_L est pratiquement indépendant de la tension appliquée. Le courant de trous qui pénètre dans la jonction est déterminé par le gradient de porteurs minoritaires au point $x = b$

$$I_{III} = -q D_p (dp/dx) \text{ pour } x = b \quad (I_8)$$

En substituant la relation (I_8) dans (I_6) nous obtenons finalement l'expression suivante :

$$I_{III} = -q N\alpha L_p \frac{\exp - \alpha b}{\alpha L_p + 1} + \frac{-(S L_p / D_p - \alpha L_p) \exp - \alpha d + \exp - \alpha b [\exp -(d-b)/L_p + S L_p / D_p \exp -(d-b)/L_p]}{(\alpha^2 L_p^2 - 1) [\operatorname{ch} (d-b)/L_p - S L_p / D_p \operatorname{sh} (d-b)/L_p]} \quad (I_9)$$

Le photocourant total de cette pile solaire est donné par l'expression :

$$I_L = I_I + I_{II} + I_{III}$$

II - ETUDE DES PILES AU CdTe

Nous nous bornons à rappeler brièvement la méthode de fabrication des piles. Sur un support en Mo préalablement décapé, la R.T.C. dépose successivement :

- une couche d'In ($\approx 200 \text{ \AA}$) puis une couche de CdS ($1 \text{ \mu m}$) fortement dopé, obtenues par évaporation thermique sous vide. La température du substrat est de 150° C .
- une couche de CdTe obtenue par réaction de synthèse en phase vapeur des constituants Cd et Te. La température du substrat est voisine de 500° C .
- une couche de Cu_{2-x}Te est obtenue par évaporation flash sous vide.
- un peigne d'or, servant à la collection du courant, obtenu par évaporation thermique sous vide.

Il y a une remise à l'air de la couche de CdTe avec tout ce que cela comporte (vapeur d'eau, oxygène...) avant le dépôt du Cu_2Te . Pour enlever ces molécules adsorbées, la R.T.C. introduisait dans sa méthode de fabrication, au début de l'année 1970, un effluvage de la couche de CdTe juste avant le dépôt du Cu_2Te . Cette technique donne des piles plus stables. Mais elle implique un recuit à température élevée (150° C) après dépôt du Cu_2Te . Ces piles (notées piles II par la suite) ont beaucoup de propriétés communes avec celles réalisées sans effluvage (Piles I).

Les caractéristiques I-V d'une pile solaire au CdTe ont été tracées à température ambiante (figure 6) et à la température d'ébullition de l'azote liquide (figure 7) avec l'intensité de la lumière comme paramètre. La lumière blanche fournie par une lampe quartz-iode a été atténuée par des filtres gris. Ces caractéristiques, faciles et rapides à obtenir, constituent le moyen le plus efficace pour déterminer les paramètres d'une cellule photovoltaïque. En effet, elles fournissent la valeur de la tension en circuit ouvert V_{co} ($I = 0$), le courant de court-circuit I_{cc} ($V = 0$), la résistance série et la résistance shunt (pentes de la courbe aux points $(V_{co}, 0)$ et $(0, I_{cc})$ respectivement), le point de puissance maximum $P_{pm}(V_{pm}, I_{pm})$ et le facteur de remplissage $fc = V_{pm} \times I_{pm} / V_{co} I_{cc}$. Connaissant ces paramètres, un calcul rapide permet de déterminer A.

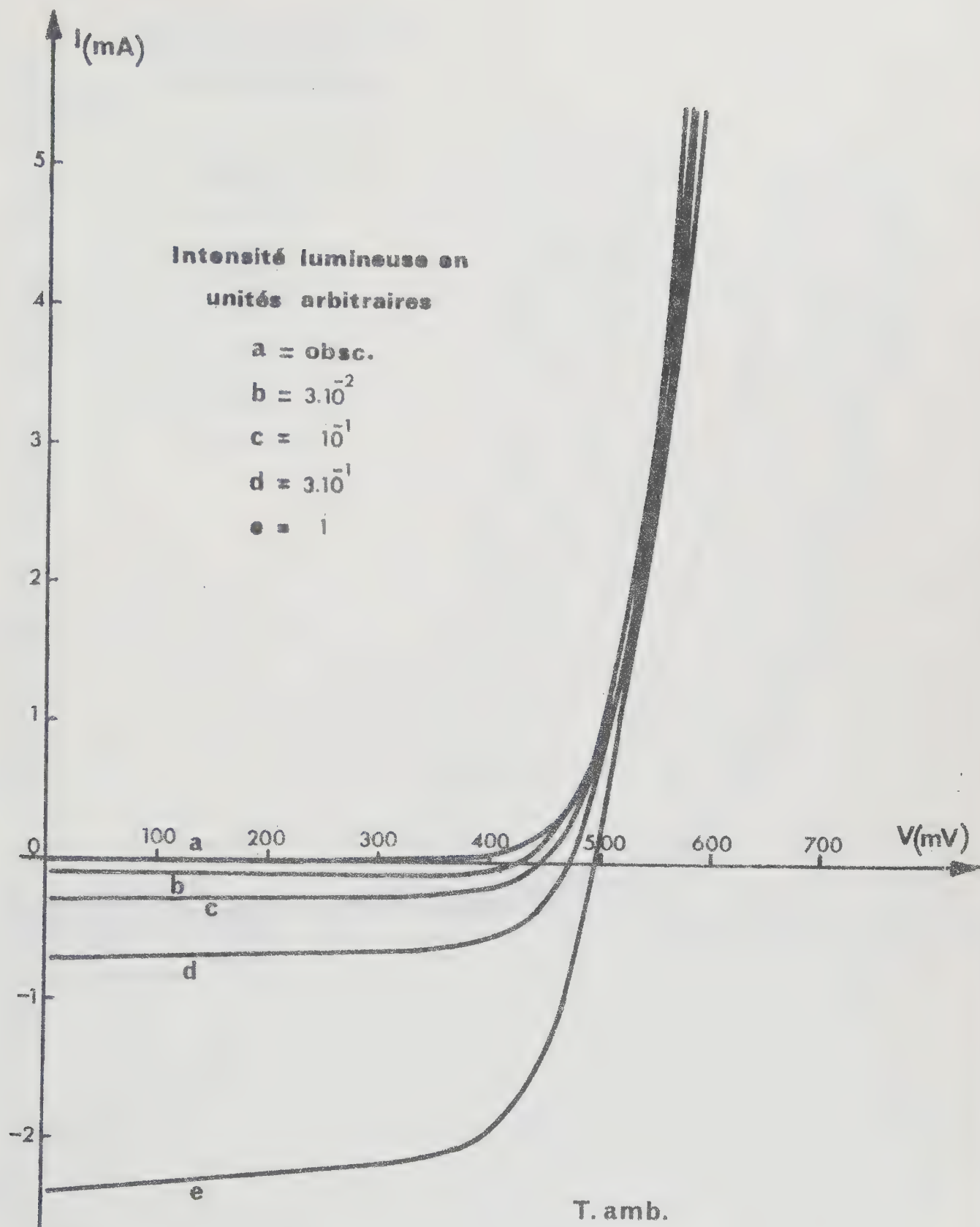


fig.6

Intensité lumineuse en
unités arbitraires

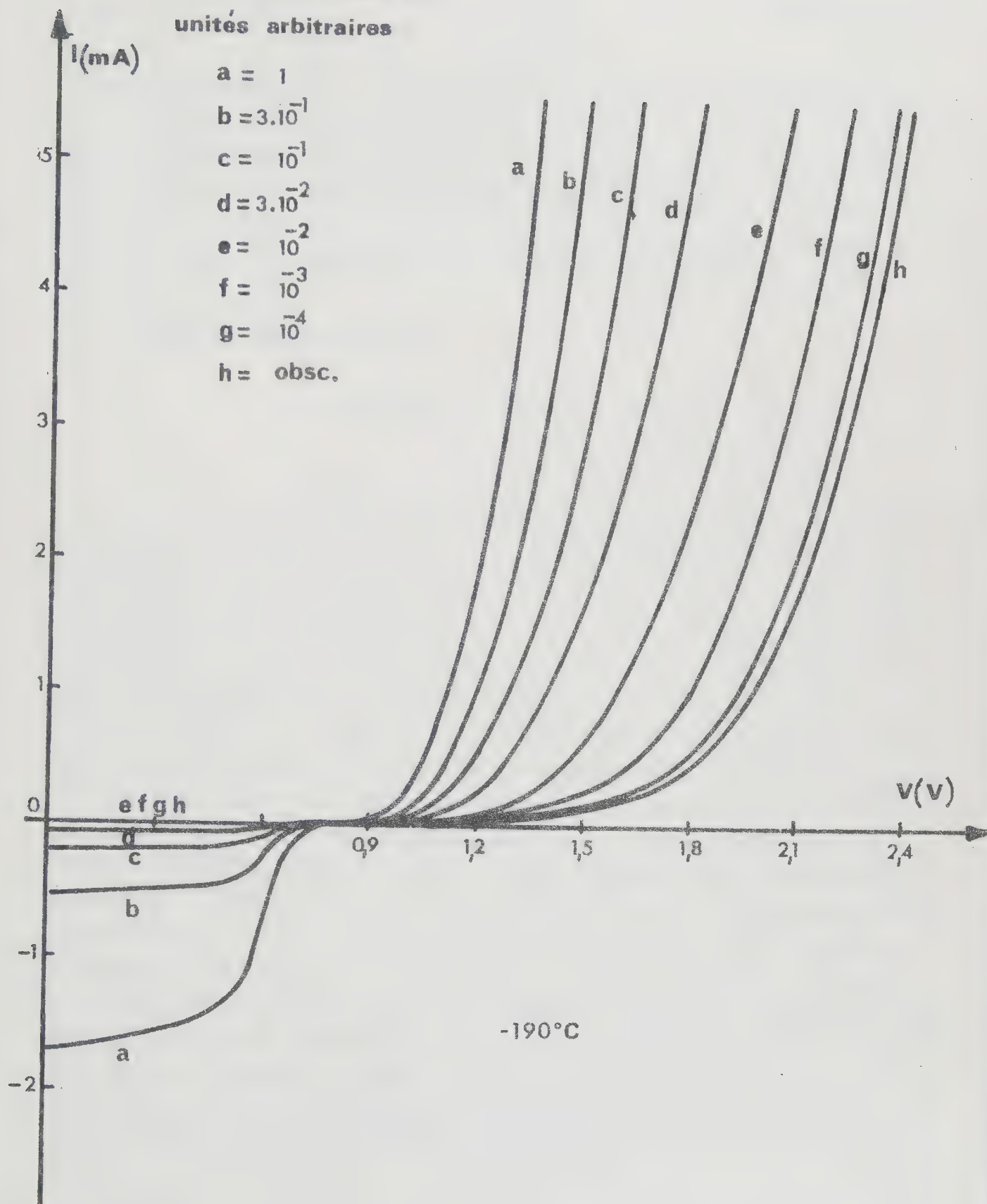


fig. 7

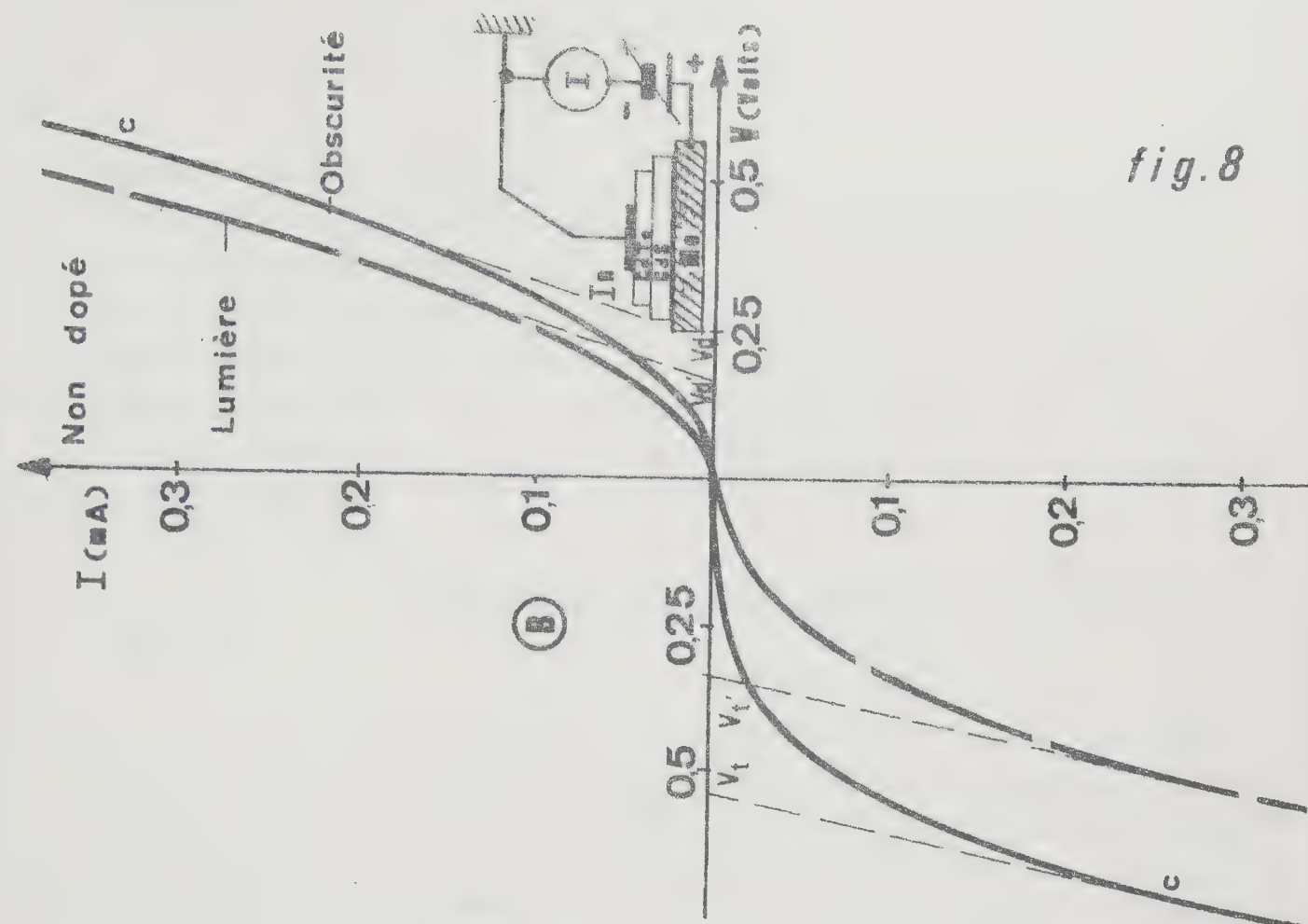
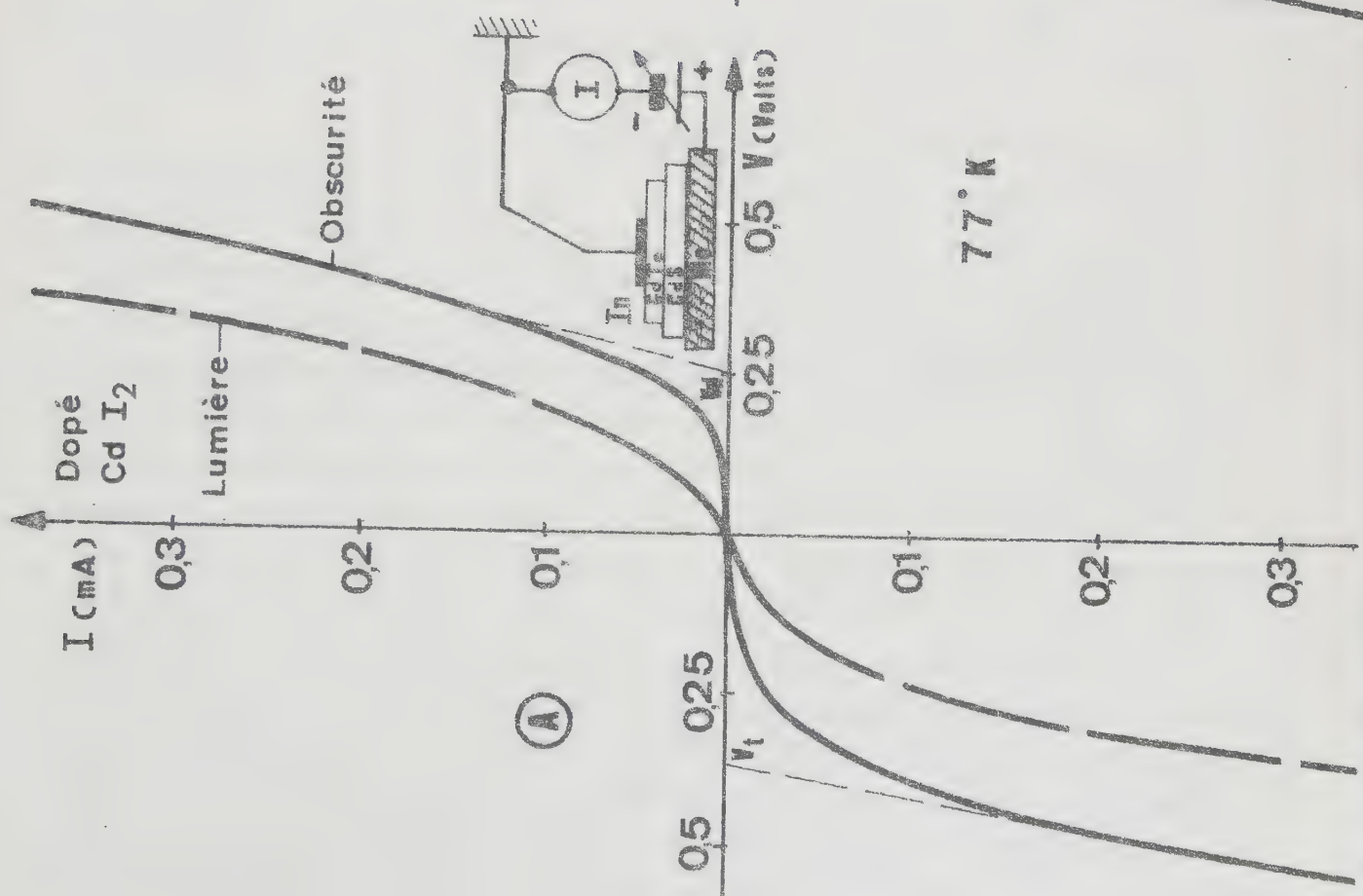
A donne une indication sur le degré de recombinaison dans la zone de charge d'espace.

Dans le cas présent, les figures 6 et 7 nous montrent un comportement anormal des piles au CdTe à basse température. Les caractéristiques ne se déduisent pas l'une de l'autre par une translation le long de l'axe des courants, translation proportionnelle à l'intensité d'éclairement L (voir équation I_5). Elles présentent un coude plus ou moins marqué et un déplacement des caractéristiques de la pile polarisée en sens direct, en fonction de l'intensité lumineuse. Ce comportement sera interprété dans le chapitre suivant.

A) ETUDE DU CONTACT CdS-CdTe

1) Caractéristique I-V d'une structure In-CdTe-CdS-Mo.

La réponse anormale observée à basse température peut être due à priori à n'importe quel élément de la structure Au-Cu₂Te-CdTe-CdS-Mo (voir figure 2). Pour délimiter la cause de cette anomalie nous avons déposé sous vide des contacts ohmiques en In sur des couches minces de CdTe, réalisées en fabrication semi-industrielle par la R.T.C. Les caractéristiques observées sur les structures In-CdTe-CdS-Mo ont été tracées à l'obscurité et sous un éclairement donné pour des couches dopées et non dopées au CdI₂. Les courbes ont été mesurées à 77° K (figure 8). Le contact CdS-Mo est ohmique à toutes les températures étudiées^[34]. L'effet ne peut donc être attribué qu'au contact CdS-CdTe. Ce contact ayant été éclairé à travers le CdTe, le déplacement des caractéristiques sous lumière blanche est dû à des photons faisant partie du front d'absorption du CdTe (longueurs d'onde comprises entre 7800 et 8200 Å). Les longueurs d'onde plus courtes sont absorbées dans une couche superficielle de CdTe. Celles qui sont plus grandes ne parviennent pas à créer des paires électron-trou. La tension en circuit ouvert observée est faible (quelques mV, le contact en Mo se chargeant positivement). L'intensité d'éclairement utilisée réduit la tension de diffusion de V_d à V_d' , et la tension de claquage de V_t à V_t' . Nous avons observé en outre qu'en chauffant la structure à partir de la température de l'azote liquide, V_t et V_d diminuent constamment. A partir de 250°K le contact CdTe-CdS a un comportement ohmique.



77° K

fig. 8

Remarque : Le rôle du CdS dans la pile au CdTe est d'assurer l'ohmicité du contact CdTe-Mo. En réalité la R.T.C. intercale une fine couche d'In entre le CdS et le Mo. Elle obtient ainsi un gain de 10 % sur le courant de court-circuit. Il est probable que cet In diffuse d'abord dans le CdS (déposé à environ 150°C) et ensuite pénètre sur une courte distance dans le CdTe (déposé à ≈500°C) Un contact Mo-In-CdTe n'est pas réalisable étant donné la basse température de fusion de In qui est incompatible avec la température de dépôt du CdTe.

2) Influence de la barrière CdS-CdTe sur le comportement d'une pile.

Sur la figure 9 nous avons représenté la caractéristique I-V d'une pile à l'obscurité (a). Cette caractéristique est la somme de celles qui représentent la jonction CdTe-Cu₂Te (b) et la jonction CdTe-CdS (c). Nous avons tenu compte de la polarisation de la diode CdTe-CdS qui est branchée en sens inverse au moment où la diode CdTe-Cu₂Te se trouve en sens direct. Une augmentation de la température provoque un déplacement de la caractéristique de (c) en (c').

Sous éclaircissement nous sommes en présence des caractéristiques représentées figure 10. La courbe (c) a été déduite de la courbe (a). Elle correspond à la réponse I-V de la diode CdS-CdTe. $V_{t'}$ est environ deux fois plus réduit que V_t . La caractéristique (b) correspond à celle déterminée à partir de la figure 9. Elle représente la réponse I-V de la jonction CdTe-Cu₂Te polarisée à sens direct. Elle a été translatée parallèlement à l'axe des courants comme le fait prévoir la théorie classique de la diode éclairée. La courbe (a) permet aussi de déduire pour la diode CdTe-CdS éclairée la somme du potentiel de diffusion V_d , et de la tension de claquage $V_{t'}$. La variation de ces tensions en fonction de la température est donnée figure 11. Nous pouvons vérifier que l'effet du contact CdTe-CdS sur le comportement des piles est nul aux températures de fonctionnement habituelles (60°C en ambiance spatiale). Pour confirmer notre modèle, nous avons éclairé à travers un monochromateur une pile refroidie à 77°K (figure 12). La largeur spectrale était de 50 Å et les intensités lumineuses monochromatiques sont réduites. Les courants I_{cc} sont faibles. Le spectre énergétique de la lampe varie peu dans la plage de mesure. Nous constatons que les longueurs d'onde plus courtes

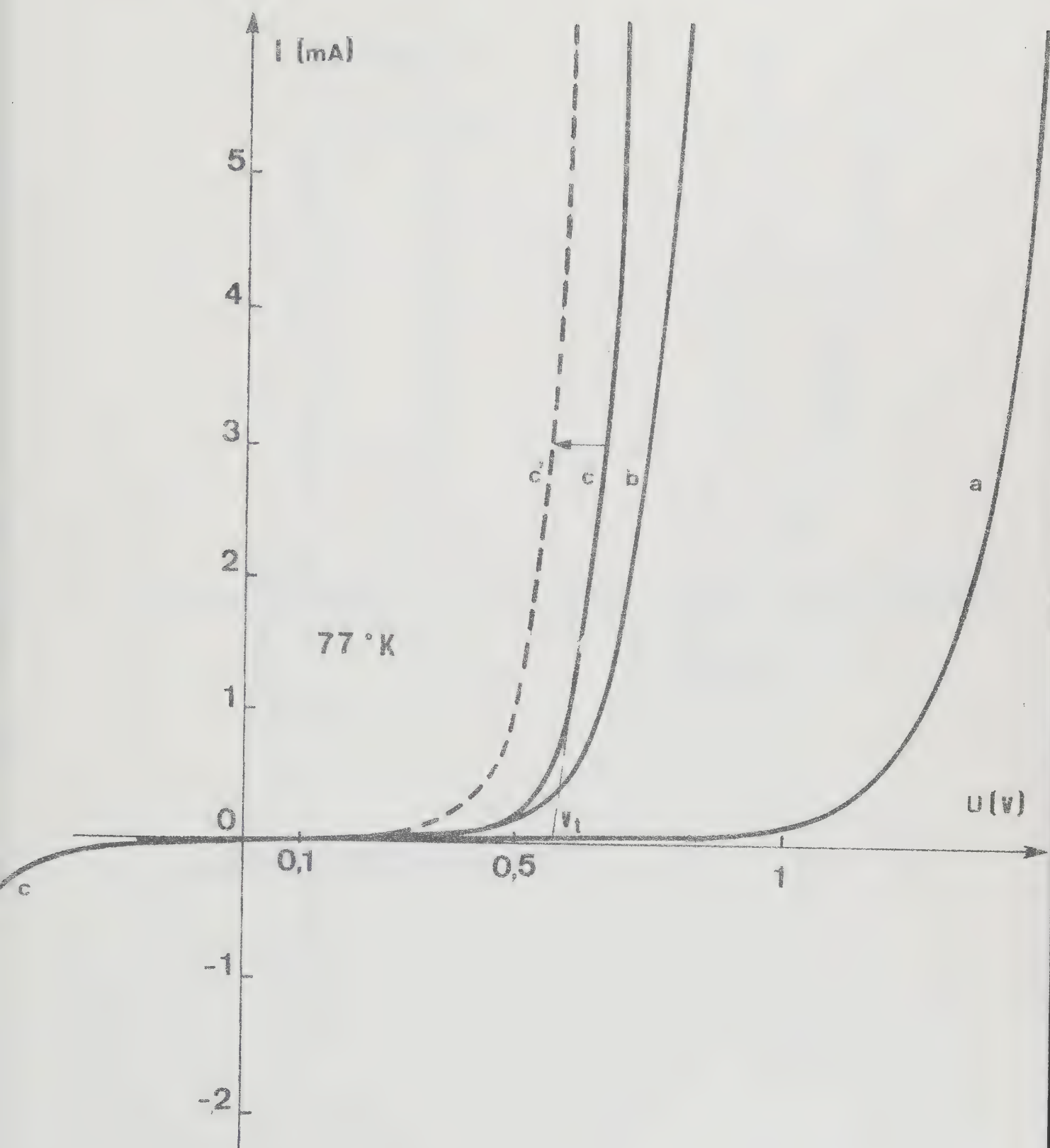


fig. 9

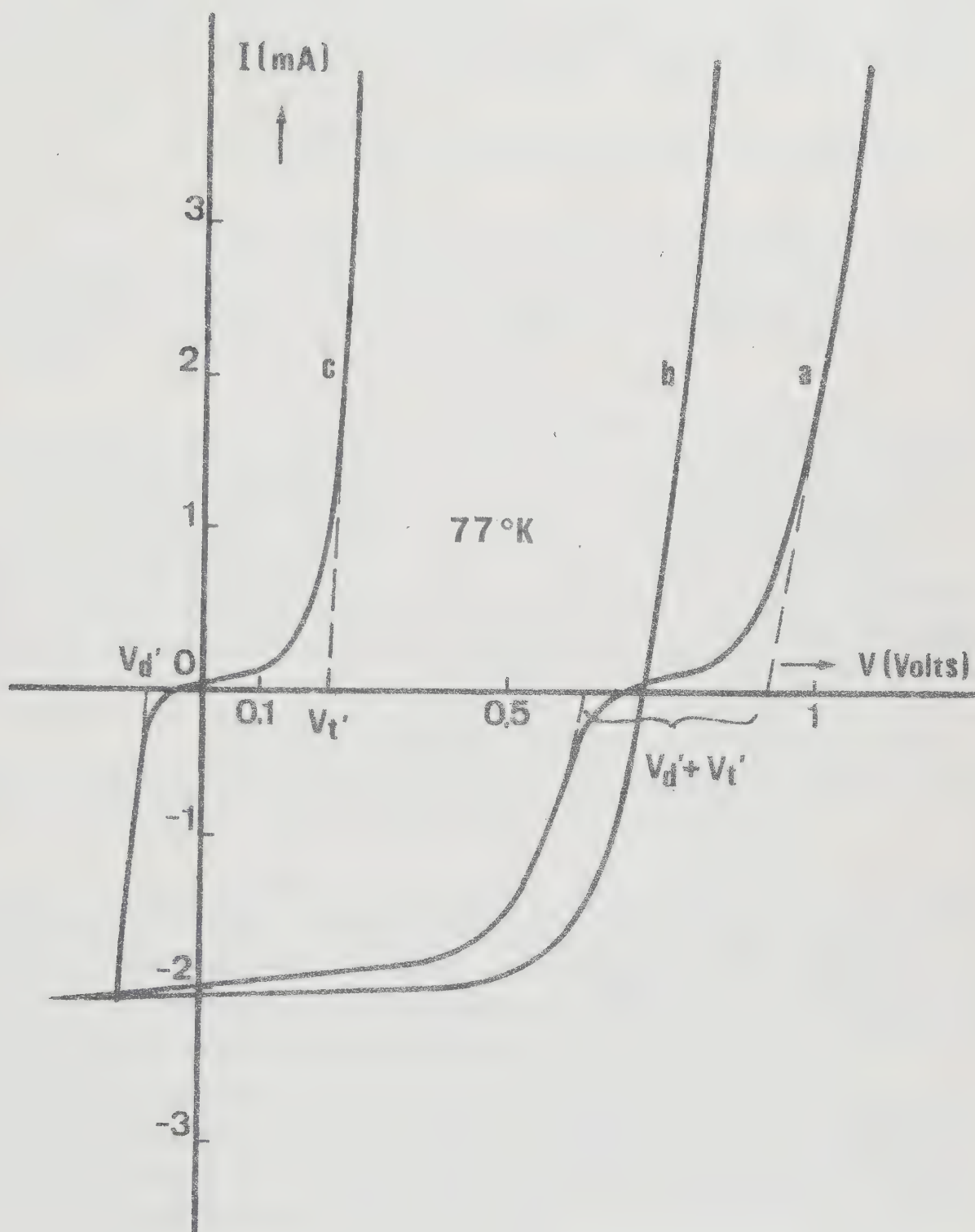


fig. 10

(inférieures à $8000 \text{ \AA}$) qui sont absorbées sur une faible distance dans le CdTe, conduisent au courant de court-circuit le plus élevé et à un coude marqué. Par ailleurs, vers $0,81 \text{ \mu m}$ le produit des photons atteignant le contact CdS-CdTe par leur probabilité de créer une paire électron-trou est maximum.

3) Considérations théoriques sur la barrière CdS-CdTe.

Le contact CdTe-CdS constitue une hétérojonction de type n-n. D'après la méthode de fabrication, nous pouvons admettre que la jonction est abrupte et que nous ne sommes pas en présence d'un système $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ s'étendant sur plusieurs centaines d'Å. ^[35]

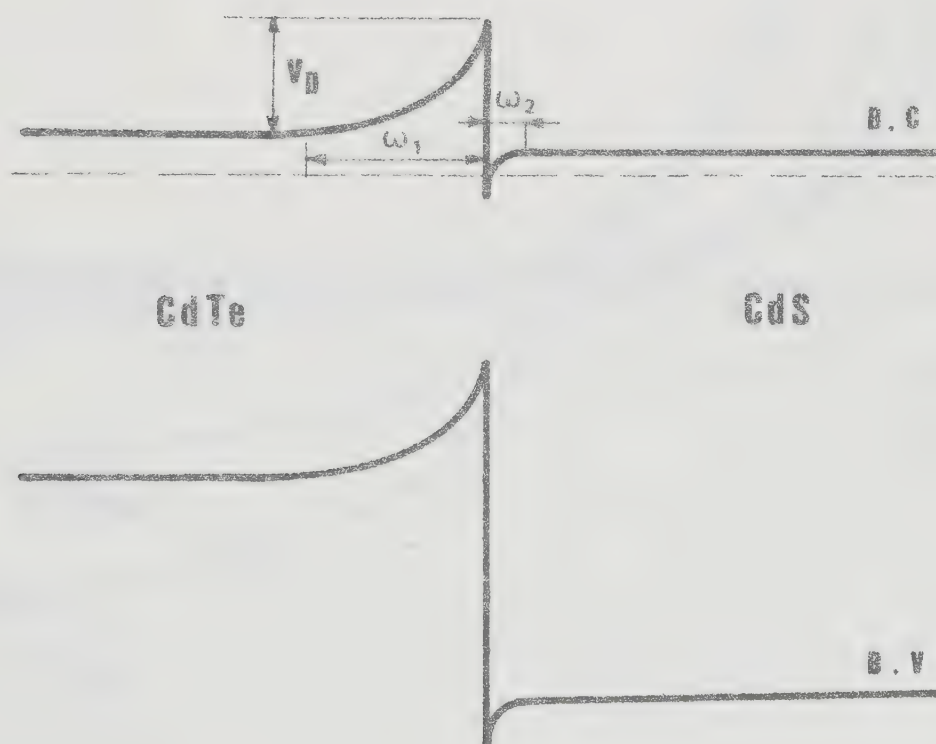
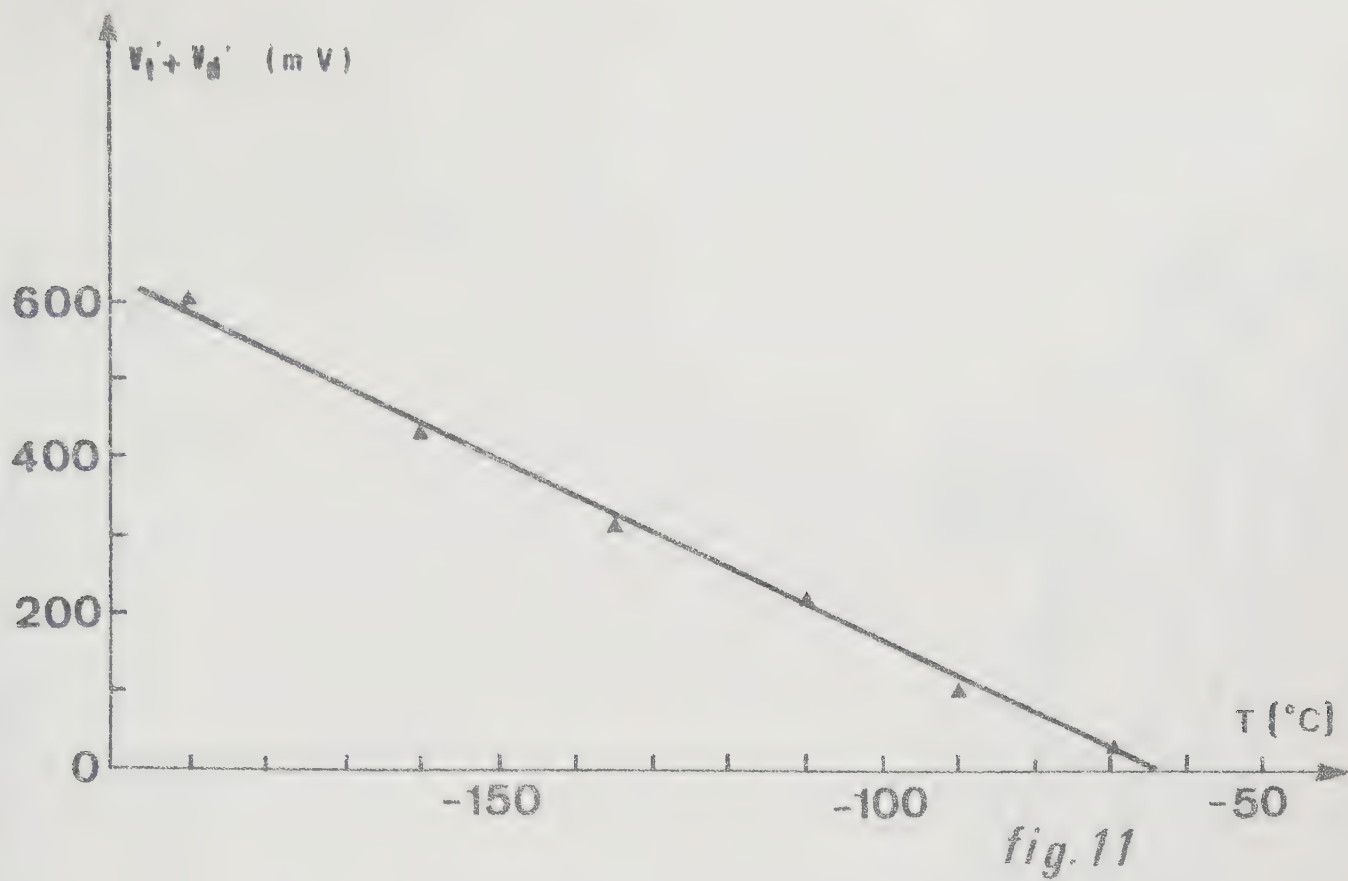
Il existe tout au plus un mélange sur plusieurs distances interatomiques. La discontinuité dans les bandes de conduction ΔE_c est égale à la différence des affinités électroniques χ_i du CdTe ($\chi = 4,28 \text{ eV}$) et du CdS ($\chi = 4,79 \text{ eV}$) ^[36]. L'affinité électronique est définie comme étant l'énergie requise pour amener un électron situé au bas de la bande de conduction jusqu'à l'infini, le cristal n'étant pas chargé. L'affinité électronique est ainsi une propriété cristalline fondamentale et tant que le matériau n'est pas dégénéré, est indépendante du dopage ^[37].

La tension de diffusion provenant de la différence entre les travaux de sortie ψ_i des deux semiconducteurs est égale à la somme des tensions de diffusion existant de chaque côté de la jonction.

Les épaisseurs de la zone de déplétion (ω_1) et de la zone d'accumulation (ω_2) sont inversement proportionnelles aux résistivités du CdS ($\approx 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) et du CdTe ($10 \Omega \text{ cm}$). L'influence des états de surface a été négligée sur le schéma idéal représenté figure 13. ^[38] Mais en fait de tels états de surface devraient exister pour plusieurs raisons.:

- la mauvaise adaptation des deux réseaux cristallins. En effet, l'écart entre les paramètres cristallins α_i défini par la relation $L = 2 \cdot |\alpha_1 - \alpha_2| / (\alpha_1 + \alpha_2)$ doit être inférieur à 1 % pour que son influence soit négligeable ^[39]. Dans le cas présent, nous trouvons $L \neq 10 \text{ \%}$.

- la tension mécanique introduite en refroidissant la pile au CdTe de 500°C à l'ambiante au cours de la fabrication. Le coefficient de dilatation linéaire du CdS ($6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) est en effet quatre fois plus grand que celui du CdTe ($1,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$). ^[40]



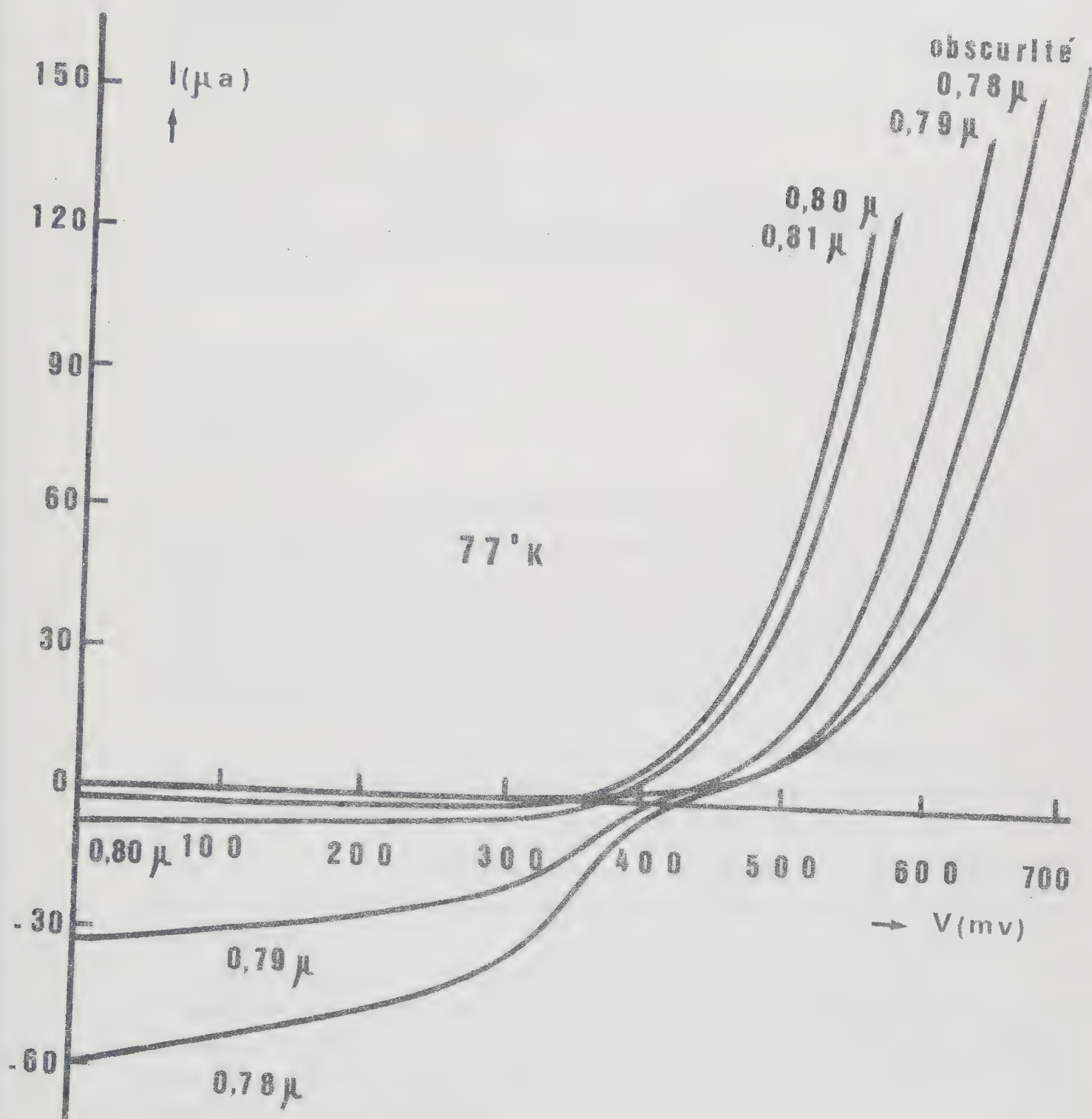


fig. 12

Notons pour terminer que dans une telle hétérojonction abrupte, les électrons incidents ont une grande probabilité d'être réfléchis. Mais le coefficient de réflexion dépend de la forme exacte de la jonction, et celle-ci est la plupart du temps inconnue.

4) Interprétation des résultats

Nous avons observé qu'en polarisant la jonction CdTe-CdS en sens inverse, la tension de claquage est fonction de la température (figure 11), de l'éclairement et du dopage du CdTe (figure 8). Le claquage peut être attribué à priori :

- à une instabilité thermique
- à un effet avalanche
- à un effet tunnel.

Le premier effet n'est pas réversible et moins important à basse température qu'à température ambiante. L'effet avalanche possède un coefficient de température positif. La tension V_t devrait par conséquent augmenter lorsque la température augmente. Ces deux phénomènes présentent en fonction de la température des variations contraires aux observations. Seul l'effet tunnel permet d'interpréter les résultats.

La zone de déplétion pénètre sur une distance w_1 dans le CdTe. Son épaisseur dépend du nombre d'électrons libres capables de compenser la différence entre les travaux de sortie du CdTe et du CdS.

A l'équilibre thermique, ce nombre d'électrons dépend du dopage du CdTe et de la température. On peut modifier cette concentration par l'éclairement.

- 1er cas : tension polarisant la diode CdS-CdTe en sens inverse. La tension a pour effet d'augmenter le champ existant à l'interface. Une tension de claquage V_t est observée lorsque les électrons passent à travers le pic par effet tunnel. La tension V_t décroît évidemment lorsque la température, l'éclairement ou le dopage augmentent.

- 2ème cas : tension polarisant la diode en sens direct. Nous observons une hauteur apparente de la barrière liée à l'énergie à laquelle les électrons traversent le pic par effet tunnel. Cette énergie est fonction de l'épaisseur de la barrière sans tension appliquée.

Il est difficile de faire une étude plus approfondie de ce contact. A basse température, les phénomènes de conduction parasites sont importants sur les diodes à grande surface. Il n'est pas non plus possible de faire une étude photoélectrique. D'un côté se trouve le CdTe absorbant tous les photons "utiles", de l'autre le Mo opaque.

B) COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES

1) Introduction

La mesure des courants thermiquement stimulés (C.T.S.) est une méthode particulièrement simple et très utilisée pour déterminer les niveaux et la densité des centres pièges ^[41]. Elle correspond à la thermoluminescence ou "thermal glow" observée dans le cas des matériaux luminescents. Dans cette méthode une augmentation de la conductivité pour certaines plages de température au cours d'un réchauffement rapide de l'échantillon indique un vidage des pièges qui ne sont pas en équilibre thermique.

Pourtant la méthode des C.T.S. a le défaut de ne pouvoir être utilisée que pour étudier les isolants ou semi-isolants. En effet, à l'obscurité le courant de l'échantillon doit être réduit, sinon le courant dû au vidage des pièges passe inaperçu.

2) Application des C.T.S. aux jonctions.

Des transitions p-n ou des contacts métal-semiconducteur peuvent fournir sur un semiconducteur de conductivité élevée la région de haute résistivité requise à l'observation de C.T.S. Une première application à l'étude des semiconducteurs munis de contacts redresseurs a été rapportée par GRICHAS et collaborateurs ^[42]. Ils utilisaient une technique dérivée de la méthode C.T.S. : les tensions thermiquement stimulées. MIRDZHALILOVA et collaborateurs étudiaient par contre grâce aux courants thermiquement stimulés les niveaux d'énergie de centres pièges créés par irradiation dans des diodes au Ge et au Si ^[43].

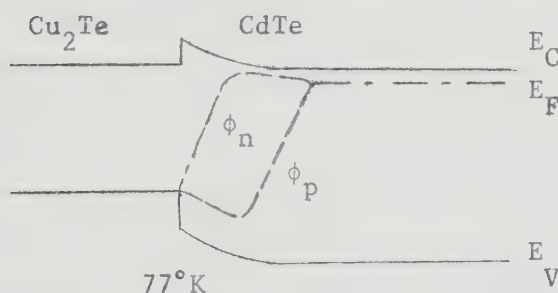
En éclairant une région de charge d'espace, le niveau de Fermi E_F se sépare en deux quasi-niveaux ϕ_n (décrivant la concentration des électrons) et ϕ_p (décrivant la concentration des trous). Dans le cas stationnaire et en circuit ouvert :

$$\sigma_n \text{ grad } \phi_n + \sigma_p \text{ grad } \phi_p = 0 \quad (\text{II}_1)$$

σ_n et σ_p étant la conductivité due aux électrons et aux trous respectivement. Pour un contact métal-semiconducteur de type n et dans le cas monodimensionnel cette équation indique que :

- la pente de ϕ_p est en opposition de pente avec ϕ_n ($\sigma_n > 0$ et $\sigma_p > 0$)
- près du semiconducteur la pente de ϕ_p est plus raide que celle de ϕ_n
- lorsqu'il y a une zone d'inversion près du métal (due à l'écart élevé entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur) la pente de ϕ_n y est plus raide que celle de ϕ_p .
- les quasi-niveaux ϕ_n et ϕ_p doivent passer par un maximum au même endroit dans la jonction.

Pour les piles au CdTe, la tension en circuit ouvert mesurée à la température de l'azote liquide est voisine de 0,9 V. Les niveaux de Fermi



ECLAIREMENT EN CIRCUIT OUVERT

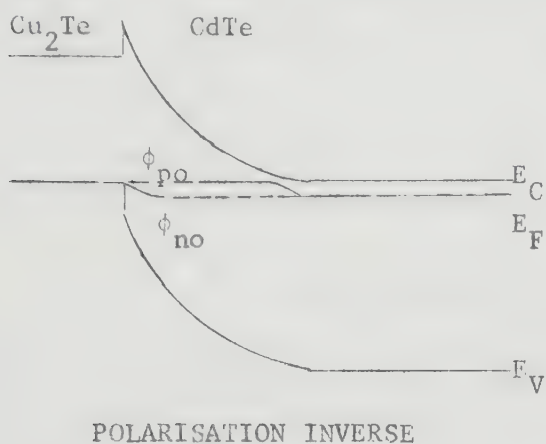
dans le métal et à l'intérieur du semiconducteur n, peu sensibles à l'éclairement sont écartés de 0,9 eV. Par suite de la variation de ϕ_n et ϕ_p , l'écart maximum entre ces niveaux dans la jonction est supérieur à 0,9 eV.

Pour décrire l'occupation des niveaux d'impuretés dans la jonction sous éclairement, nous introduisons un niveau de démarcation D_n pour les électrons et D_p pour les trous. L'énergie E qui sépare ϕ_n de D_n et ϕ_p de D_p peut se calculer par :

$E \neq kT \log n S_n / p S_p$, où S_p est la section de capture d'un trou pour un centre occupé par un électron et S_n la section de capture d'un électron libre par un centre occupé par un trou. L'occupation des niveaux se trouvant

entre D_n et la bande de conduction et D_p et la bande de valence est donnée par les quasi-niveaux ϕ respectifs.

Grossièrement, on peut dire que les niveaux se trouvant au-dessus de ϕ_n sont vides et ceux qui se trouvent en dessous sont remplis d'électrons. Le même raisonnement appliqué aux trous est valable pour ϕ_p . L'occupation des états se trouvant entre D_p et D_n est gouvernée par les processus cinétiques de capture des électrons libres et des trous libres. Cette occupation est uniforme, c'est-à-dire la même pour toutes les énergies entre D_n et D_p pour un type d'impureté donné. ^[44] Nous admettons que les niveaux de démarcation sont très proches des quasi-niveaux de Fermi.



Lorsqu'ensuite la lumière est supprimée en appliquant une tension inverse U , l'écart entre les niveaux de Fermi dans le volume du semiconducteur et le métal est égal à eU . Un courant I_i traverse la pile : $I_i = \sigma_{no} \text{ grad } \phi_{no} + \sigma_{po} \text{ grad } \phi_p$

Les quasi-niveaux dans la jonction passent de ϕ_p à ϕ_{p0} et de ϕ_n à ϕ_{no} . Tous les niveaux compris entre ϕ_p et ϕ_{p0} ainsi que ϕ_n et ϕ_{no} se trouvent à ce moment

hors d'équilibre. Etant donné la température réduite (77°K) l'état d'occupation des niveaux d'impureté hors d'équilibre change très lentement, si bien que les porteurs restent en quelque sorte "gelés" dans les centres.

La vitesse de vidage de ces pièges dépend de la température de la profondeur du piège, de sa section de capture, de la vitesse de chauffage...)

3) Méthode expérimentale

Nous avons appliqué la technique à des piles diffusées. Il aurait été intéressant de mesurer des C.T.S. en fonction de l'état de recuit des piles. Mais une pile non ou peu diffusée a des courants d'obscurité trop importants qui auraient masqué le courant dû au vidage des pièges. Pour la même raison, des essais de mesure de C.T.S. sur des couches minces de CdTe dotées d'un contact redresseur en Au ont échoué.

La diffusion de Cu dans le matériau de base au cours des recuits a bien pu changer la distribution des pièges du matériau d'origine. La mesure de C.T.S. sur des piles diffusées fournit par conséquent des renseignements sur des niveaux situés dans la charge d'espace qui ne sont pas forcément identiques à ceux du matériau de base.

Nous avons procédé de façon suivante :

- le remplissage des pièges se fait depuis la température ambiante jusqu'à celle de l'azote liquide grâce à une lampe quartz iode de 150 W.
- la vitesse d'échauffement est maintenue élevée au cours de la mesure (de l'ordre de 0,5 degré par seconde) ; une vitesse trop faible provoque un vidage prématuré des pièges et un aplatissement du pic.
- la tension appliquée pendant le réchauffement de l'échantillon est faible (une centaine de mV) et polarise la diode en sens inverse.

Sur la figure 14 a été représentée une courbe typique de C.T.S. telle qu'elle est observée sur des piles de type II (courbe 1). L'unique pic a son maximum situé vers 240°K. Cette valeur varie peu lorsque la vitesse de chauffage croît de 0,4 à 1 degré/seconde. Une revue des méthodes employées pour relier la profondeur du piège à la température T_m à laquelle on observe le maximum de la conductivité a été faite par DITTFELD et VOIGT^[45] puis par NICHOLAS et WOODS^[46]. Nous avons utilisé l'équation simplifiée $E_t = 23 k T_m$ ^[47] qui nous fournit une énergie du piège proche de 0,5 eV. La courbe 2 représente le courant d'obscurité de la pile obtenu dans les mêmes conditions sans éclairage préliminaire. Le courant provenant du vidage des pièges est donné par la différence entre les courbes 1 et 2. La densité N_t des pièges est déterminée par la relation $N_t = S / G \times V \times q \times b$ où $S = \int_{T_1}^{T_2} I \times dT$

d'espace

- V est le volume de la zone de charge

- q la charge de l'électron

- b la vitesse de chauffage

- G le gain du dispositif

En admettant un gain égal à 1 et une épaisseur de la zone de déplétion constante et valant 1 μm , nous aboutissons à : $N_t = 3 \times 10^{17} cm^{-3}$.

Le gain G est défini pour les photoconducteurs par la relation :

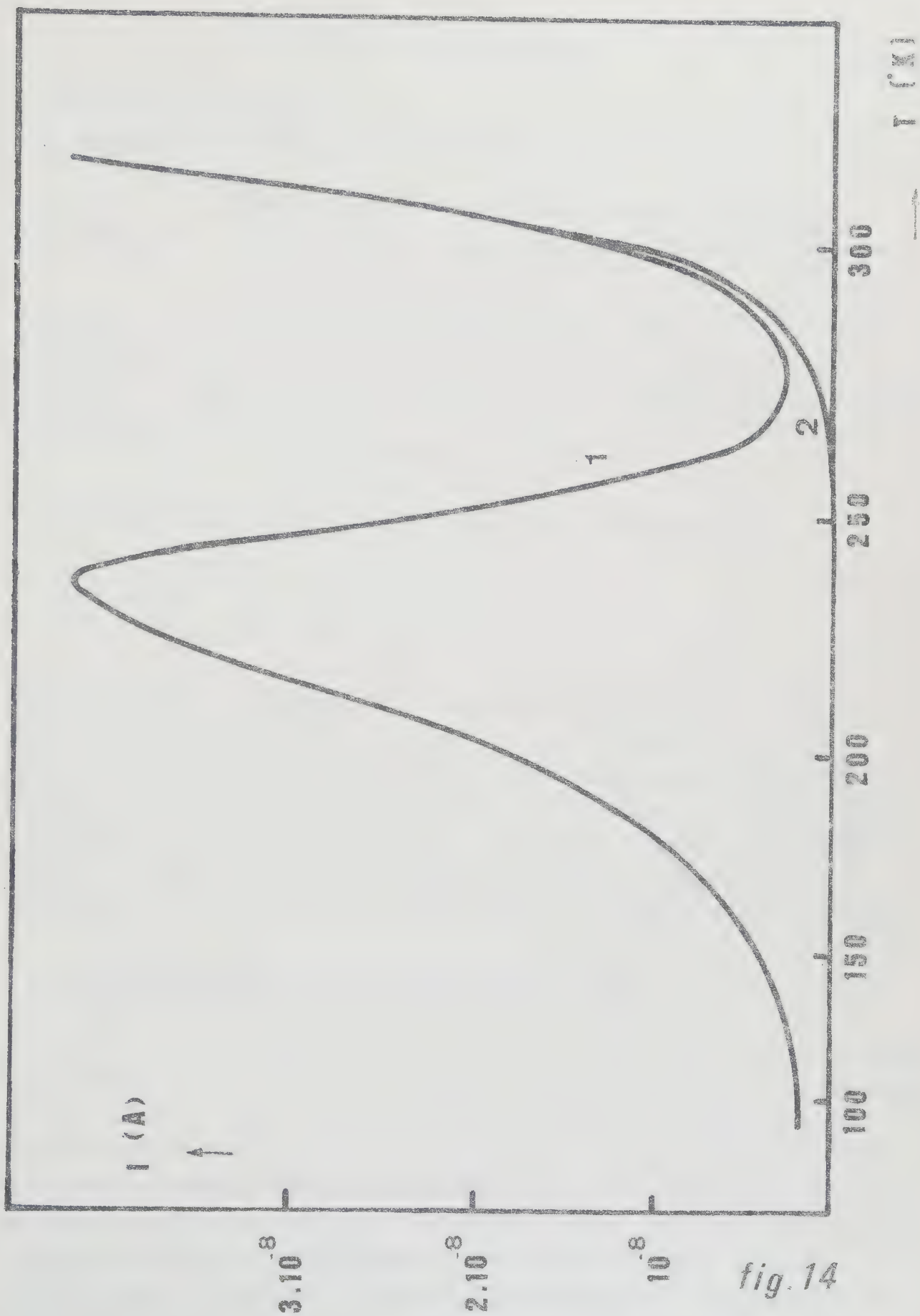


fig. 14

$$\Delta I / q = G \times F \text{ dans laquelle}$$

- ΔI désigne le photocourant

- F représente le nombre de paires électron-trou créés par seconde

Dans notre cas, le gain relie le nombre de porteurs qui traversent le circuit extérieur à ceux qui sont créés dans la jonction.

Le gain peut ici s'exprimer aussi comme étant le rapport de la durée de vie d'un porteur au temps qu'il lui faut pour traverser la jonction. Ces porteurs étant libérés dans la zone de charge d'espace d'épaisseur réduite, le temps de transit est typiquement plus faible que la durée de vie. Il en résulte que le gain est proche de l'unité.

En appelant E_t l'énergie du piège nous avons deux possibilités :

$$|E_c - E_t| = 0,5 \text{ eV}$$

$$|E_v - E_t| = 0,5 \text{ eV}$$

Seule la première détermination est à rapprocher d'un niveau connu dans le CdTe. D. de NOBEL a mis en évidence un niveau à 0,6 eV au-dessous de la bande de conduction. Il l'a attribué à la lacune de cadmium doublement ionisée^[48]. En appliquant la statistique de recombinaison pour un centre piège unique, établie par SHOCKLEY et READ^[49] à des jonctions p-n de CdTe, LANÇON et MARFAING^[50] ont trouvé un niveau à 0,51 eV de la bande de conduction. Les jonctions étaient préparées par diffusion d'Au dans CdTe de type n préalablement dopé à l'indium.

C) ETUDE DES PILES SOUS ECLAIREMENT MONOCHROMATIQUE

La réponse spectrale de la photoconduction du matériau massif est pratiquement constante pour des énergies plus élevées que la bande interdite. On s'attend ainsi à une forte analogie entre l'absorption optique et l'effet photovoltaïque puisque le premier phénomène est à la base du second. Pourtant, pour pouvoir mesurer l'absorption d'un photon, il est nécessaire que le porteur minoritaire créé puisse atteindre la jonction. L'allure de la réponse spectrale observée sera fonction des paramètres géométriques de la pile, (distance surface jonction, épaisseur des couches de semiconducteurs, disposition de la grille collectrice...) qui ont été choisis de façon à exploiter au mieux le spectre énergétique solaire.

Les réponses spectrales du photocourant et de la phototension des piles $\text{Cu}_2\text{Te} - \text{CdTe}$ sont représentées figure 15 et 16 respectivement. Les courbes tracées sont relatives à la température ambiante et à celle de l'azote liquide. Le spectre énergétique de la source lumineuse (lampe quartz iode 150 W) n'a pas été corrigé.

La tension en circuit ouvert V_{co} (figure 16) entre 4000 et 7700 Å varie peu à la température de l'azote liquide. V_{co} diminue vers les courtes longueurs d'onde à la température ambiante.

Considérons l'équation (I_g): $V_{co} = A \frac{kT}{q} \text{Log} (1 + I_L/I_S)$

Le photocourant I_L varie très peu dans le domaine de température considéré. Par contre, en refroidissant, I_S diminue fortement. Ceci explique non seulement la valeur plus élevée de V_{co} à basse température mais aussi sa faible variation. Pour toutes les longueurs d'ondes loin du front d'absorption l'équation (I_g) se réduit à $V_{co} = A \frac{kT}{q} \text{Log} (I_L/I_S)$. A température ambiante par contre, par suite de la diminution de l'intensité spectrale de la lampe vers les courtes longueurs d'onde, l'équation (I_g) prend à ce moment la forme $V_{co} = A \frac{kT}{q} \times I_L/I_S$.

Sur la figure 15 nous remarquons que les courbes représentant les réponses spectrales des courants de court circuit varient peu en fonction de la température et se croisent vers 0,6 µm. En adoptant un modèle simple de la pile où le courant de court-circuit I_{cc} est fonction de la résistance série R_S et de la tension V_{co} , le phénomène s'explique. Le refroidissement provoque une augmentation de R_S . Pour $\lambda > 0,6 \mu\text{m}$, l'augmentation de R_S n'est pas compensée par celle de V_{co} . Par contre, pour les courtes longueurs d'onde ($\lambda < 6000 \text{ Å}$) le courant I_{cc} est plus important à basse température par suite de la valeur élevée de V_{co} .

Sur les deux figures nous remarquons vers 0,8 µm un front d'absorption raide, caractéristique d'un semiconducteur à absorption directe, et son déplacement en fonction de la température. Le déplacement du front d'absorption a été étudié plus en détail. Sur la figure 17, nous avons tracé la variation de V_{co} sous éclairage monochromatique, en fonction de la température. Les longueurs d'ondes ont été choisies de part et d'autre du seuil d'absorption fondamental du CdTe pour le domaine de température étudié.

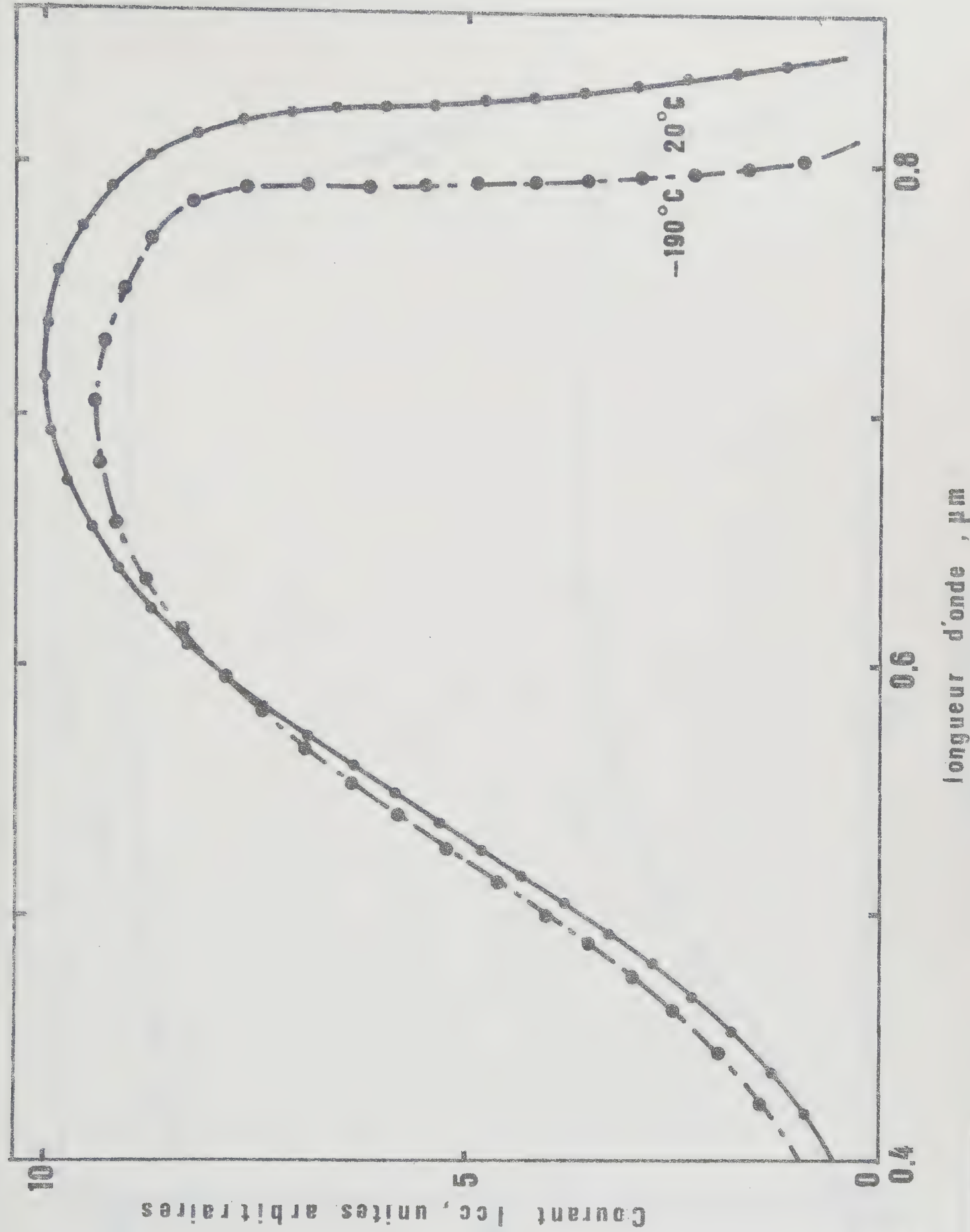
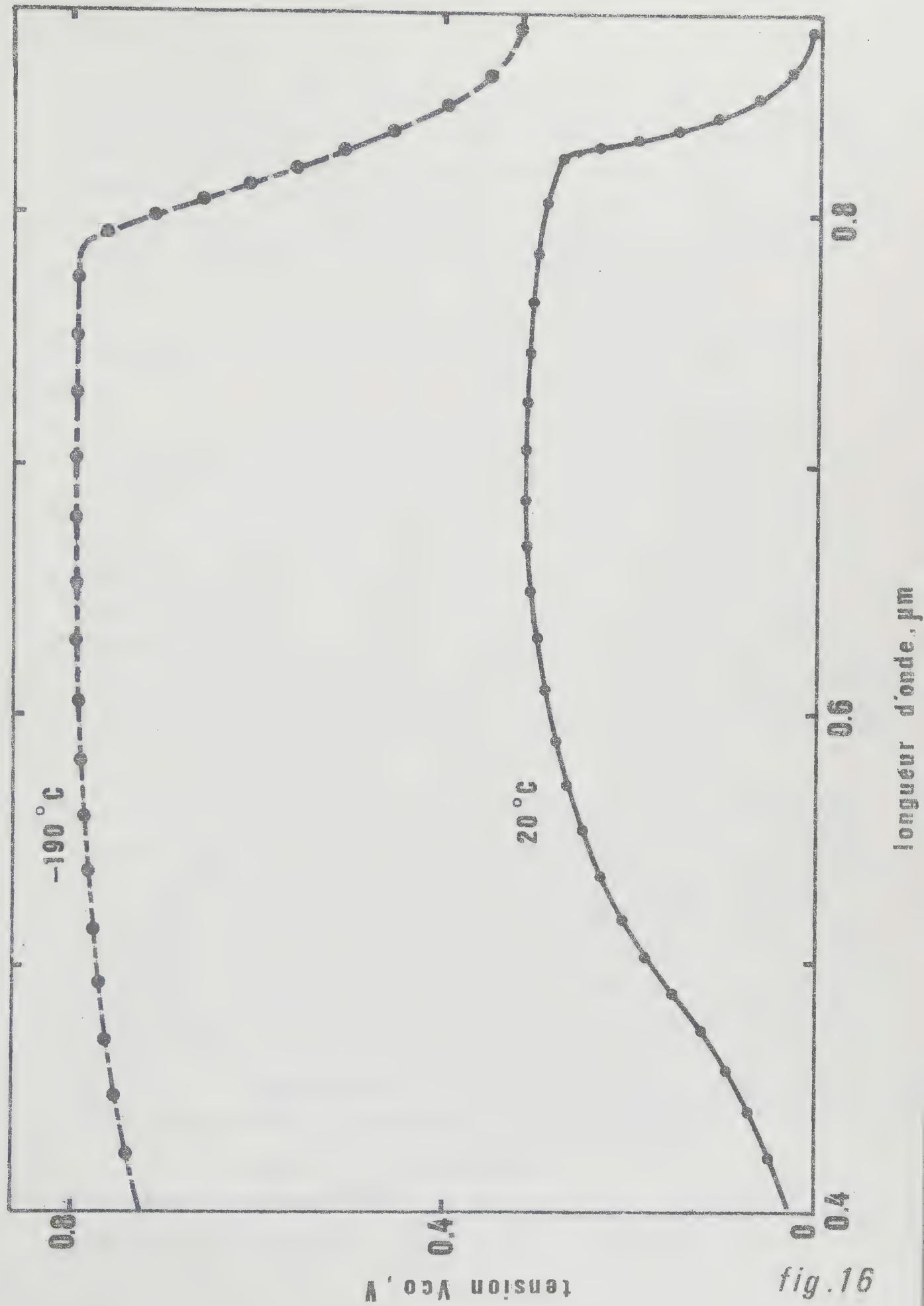


fig. 15



Nous observons l'existence de deux séries de maxima. La première série, peu prononcée, se trouve sur la droite Δ et reflète la variation de la bande interdite avec la température. Au fur et à mesure que la température augmente, la largeur de la bande interdite diminue et des photons de moins en moins énergétiques parviennent à créer des transitions bande à bande. A ce moment un pic de la phototension est observé.

Nous avons attribué les autres maxima situés à basse température à la variation de la mobilité μ des porteurs minoritaires.

En abaissant la température de l'ambiante vers celle de l'azote liquide, la mobilité des porteurs augmente d'abord. Dans ce domaine de température, la diffusion des porteurs par le réseau est prédominante ($\mu \propto T^{-3/2}$). En continuant à abaisser la température la mobilité diminue de nouveau. La diffusion des porteurs par impuretés devient importante. D. de NOBEL ^[48] a observé un maximum de μ_p et de μ_n vers 160°K à partir de la relation existant entre la mobilité et la constante de Hall. Ces maxima concernent par conséquent les porteurs majoritaires. Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs sur des cristaux de type n ^{[52] [53]} et de type p ^[54]. Nous admettons que les mobilités des porteurs minoritaires suivent des variations analogues en fonction de la température.

La figure 18 représente la variation du courant de court-circuit en fonction de la température pour différentes longueurs d'onde. On a constaté expérimentalement que l'énergie des photons pour lesquels la réponse tombe à la moitié de sa valeur maximale procure une valeur de E_g qui est en bon accord avec celle déterminée par d'autres méthodes ^[55]. Les courbes nous permettent en outre, de trouver le changement de la largeur de la bande interdite du CdTe avec la température (figure 19). La pente de la droite tracée figure 19 (4×10^{-4} eV/°K) et son extrapolation vers 0°K fournit la largeur de la bande interdite aux températures étudiées : $E_g = (1,51 - 4 \times 10^{-4} T)$ eV.

Cette valeur est à rapprocher de celle observée par YAMADA ^[56] à partir de mesures de photoconductivité sur des monocristaux :

$$E_g = (1,57 - 4,4 \times 10^{-4} T) \text{ eV}$$

et par DAVIS et SHILLIDAY ^[57] qui étudiaient la variation du front d'absorption en fonction de la température : $E_g = (1,56 - 4,1 \times 10^{-4} T) \text{ eV}$.

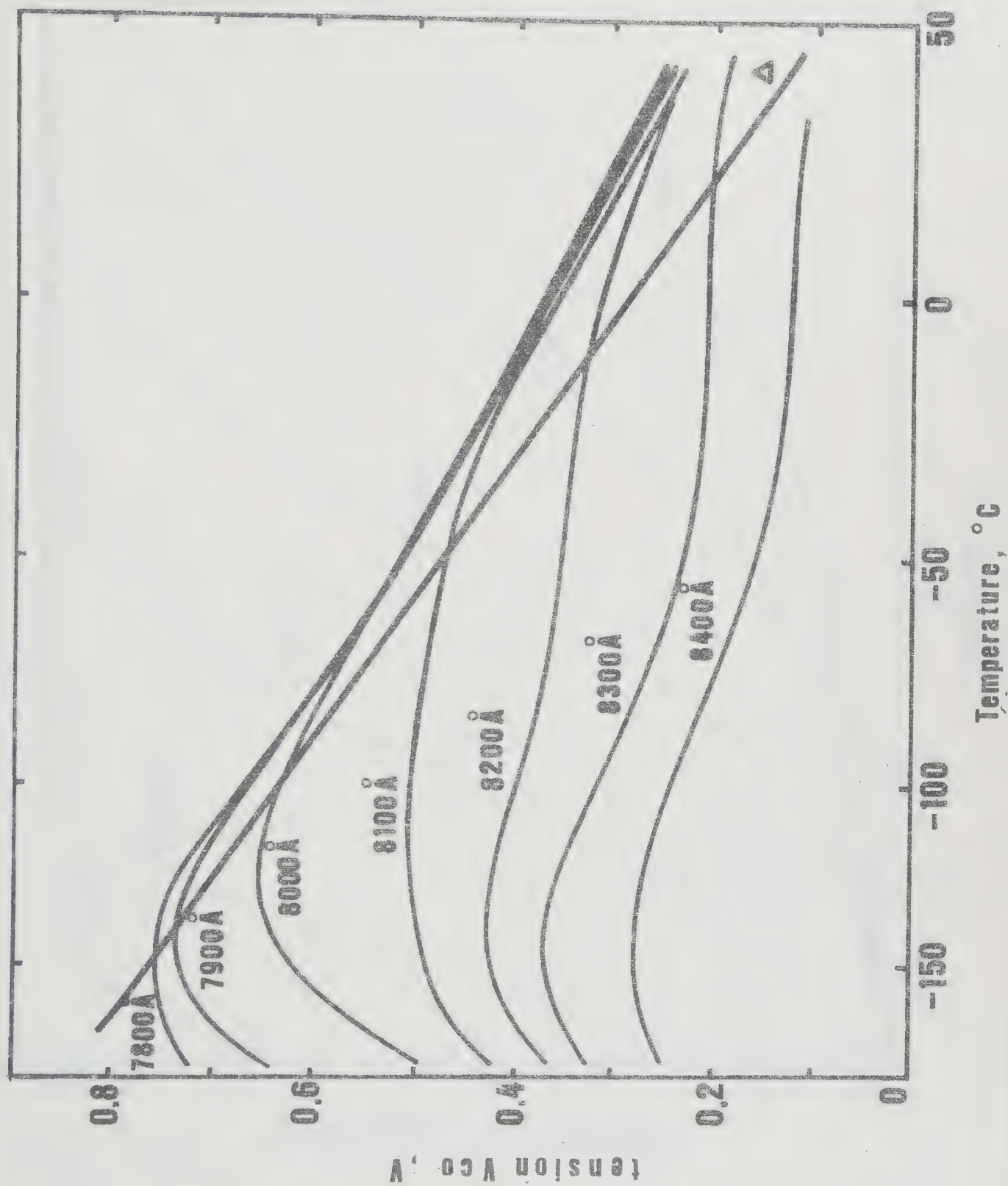


fig. 17

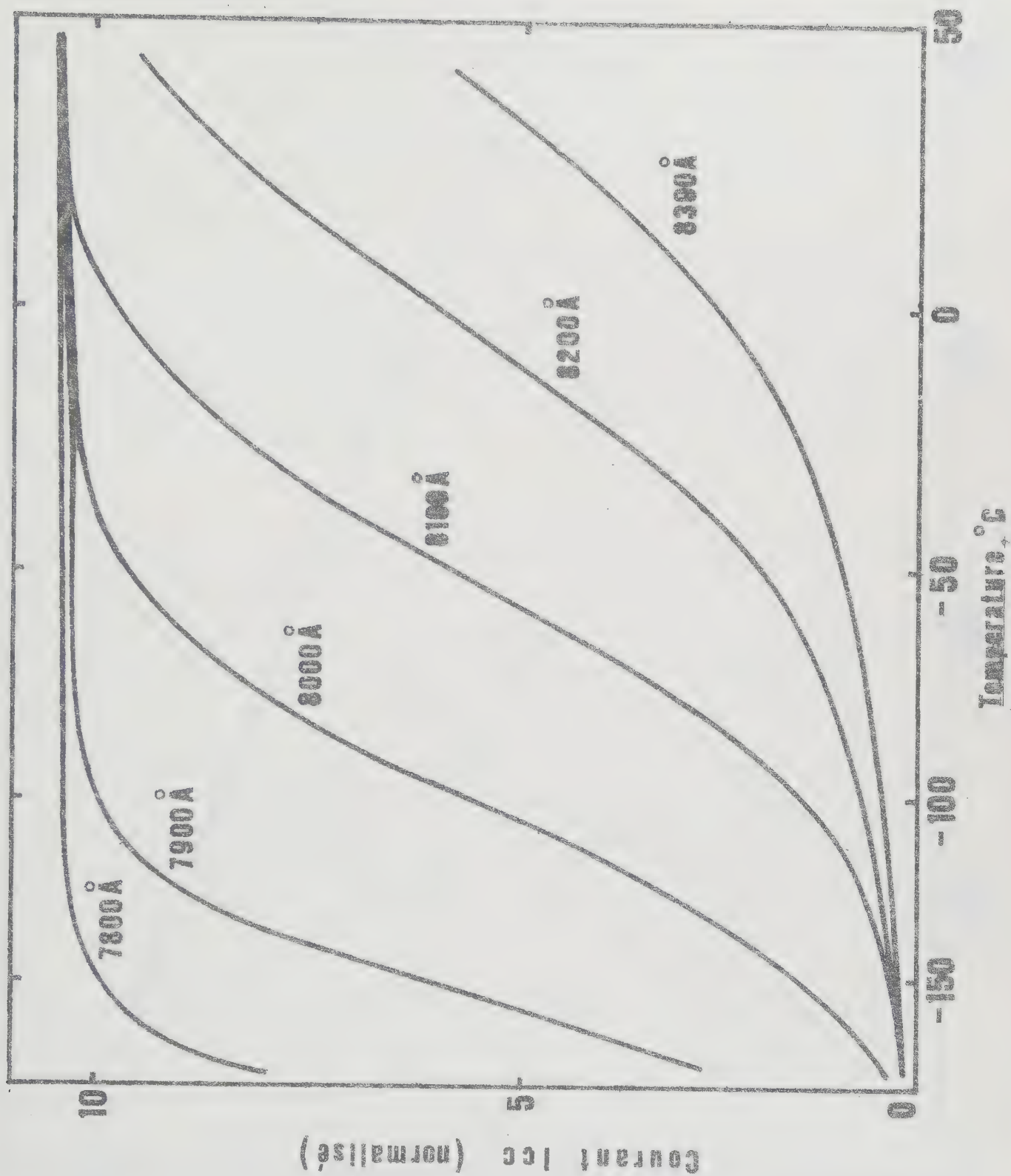


fig.18

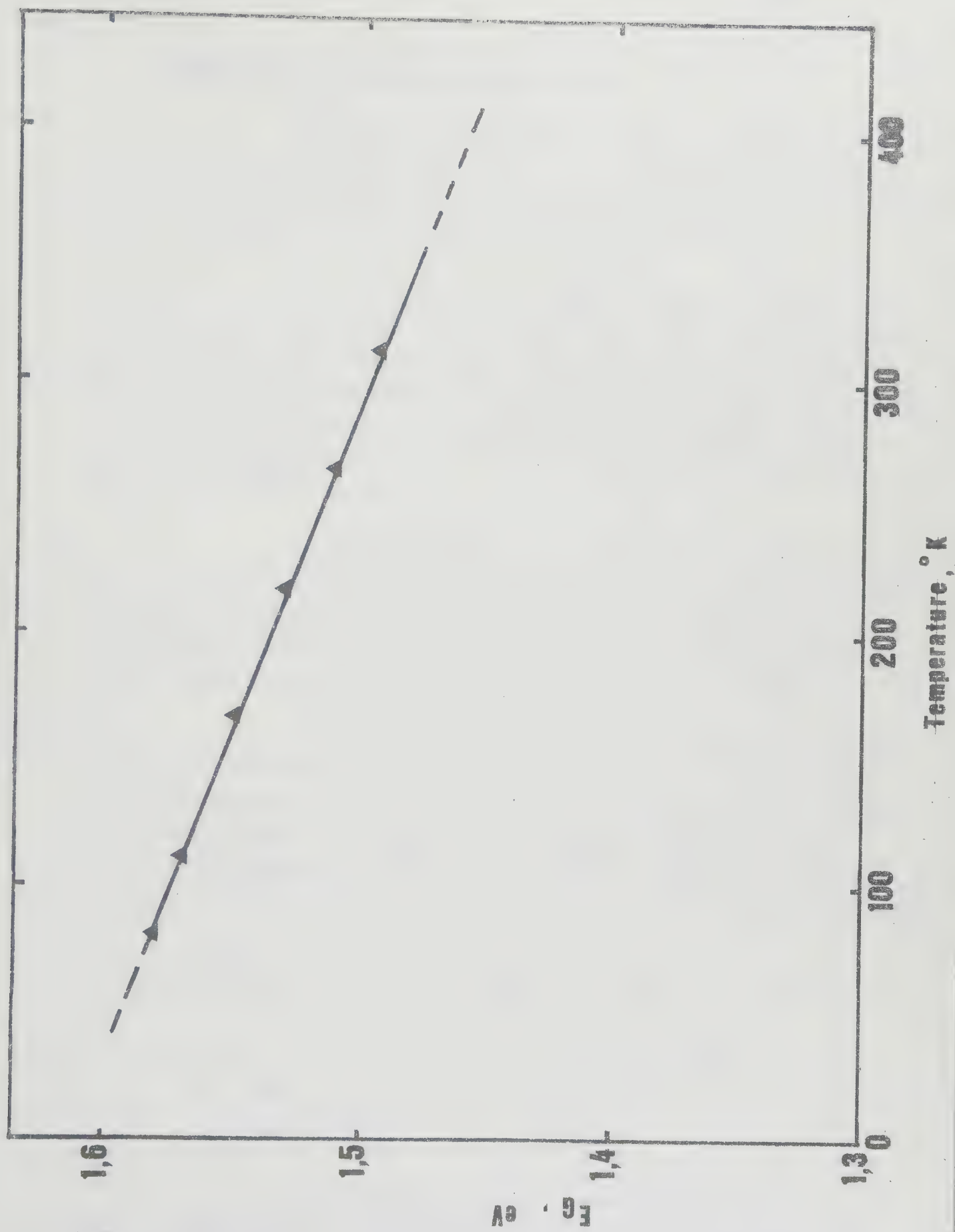


fig.19

D) CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION DES PILES

Une des méthodes les plus employées pour étudier une diode, consiste à tracer sa caractéristique Log I-V à l'obscurité. Celle-ci aide à interpréter les mécanismes physiques de fonctionnement. Elle fournit en particulier la valeur de la constante A et du courant de saturation I_S .

Sur la figure 20 deux réponses observées sur des piles II (courbes 1 et 3) ainsi que la caractéristique d'une pile I (courbe 2) ont été tracées à 300°K. La variation de pente observée sur les piles anciennes vers 400 mV est beaucoup moins marquée sur les piles nouvelles (courbe 1). Une ligne droite "idéale" est observée sur la plupart des piles nouvelles. Le coude observé sur les courbes 1 et 3 peut être rapproché des observations faites sur les piles au Si^[58], et au CdS.

En prolongeant la courbe 3 ainsi que les parties rectilignes des courbes 1 et 2 vers la tension $V = 0$, nous obtenons $I_S \approx 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. La pente de ces droites est faible. Elle fournit une valeur de A $\approx 1,8$. Rappelons que CUSANO trouvait sur des piles obtenues par trempage des couches minces de CdTe dans une solution d'ions cuivreux, A égal à 2,7.^[15]

Les piles de type I possèdent des courants inverses élevés. Pour des tensions négatives supérieures à plusieurs AkT/q et en négligeant la chute de tension due à la résistance série, par suite de la faible valeur du courant, l'équation I_4 s'écrit : $I = -I_S + V/R_{sh}$. La résistance shunt ($\approx 2 \times 10^4 \Omega$) branchée en parallèle sur la jonction permet aussi d'expliquer le coude de la caractéristique directe. La caractéristique 1 peut être décrite par

$$I = I_{S1} \left[\exp \left(\frac{qV}{A_1 kT} \right) - 1 \right] + I_{S2} \left[\exp \left(\frac{qV}{A_2 kT} \right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{sh}} \quad II_2$$

$$\begin{aligned} \text{où : } I_{S1} &\approx 2 \times 10^{-9} \text{ A} & ; & \quad I_{S2} \approx 4 \times 10^{-8} \text{ A} \\ A_1 &\approx 1,8 & & \quad A_2 \approx 2,9 \\ R_{sh} &\approx 1,8 \times 10^7 \Omega \end{aligned}$$

Cette décomposition de la caractéristique directe en deux parties exponentielles (2 diodes en parallèle) s'observe également sur les piles au Si.

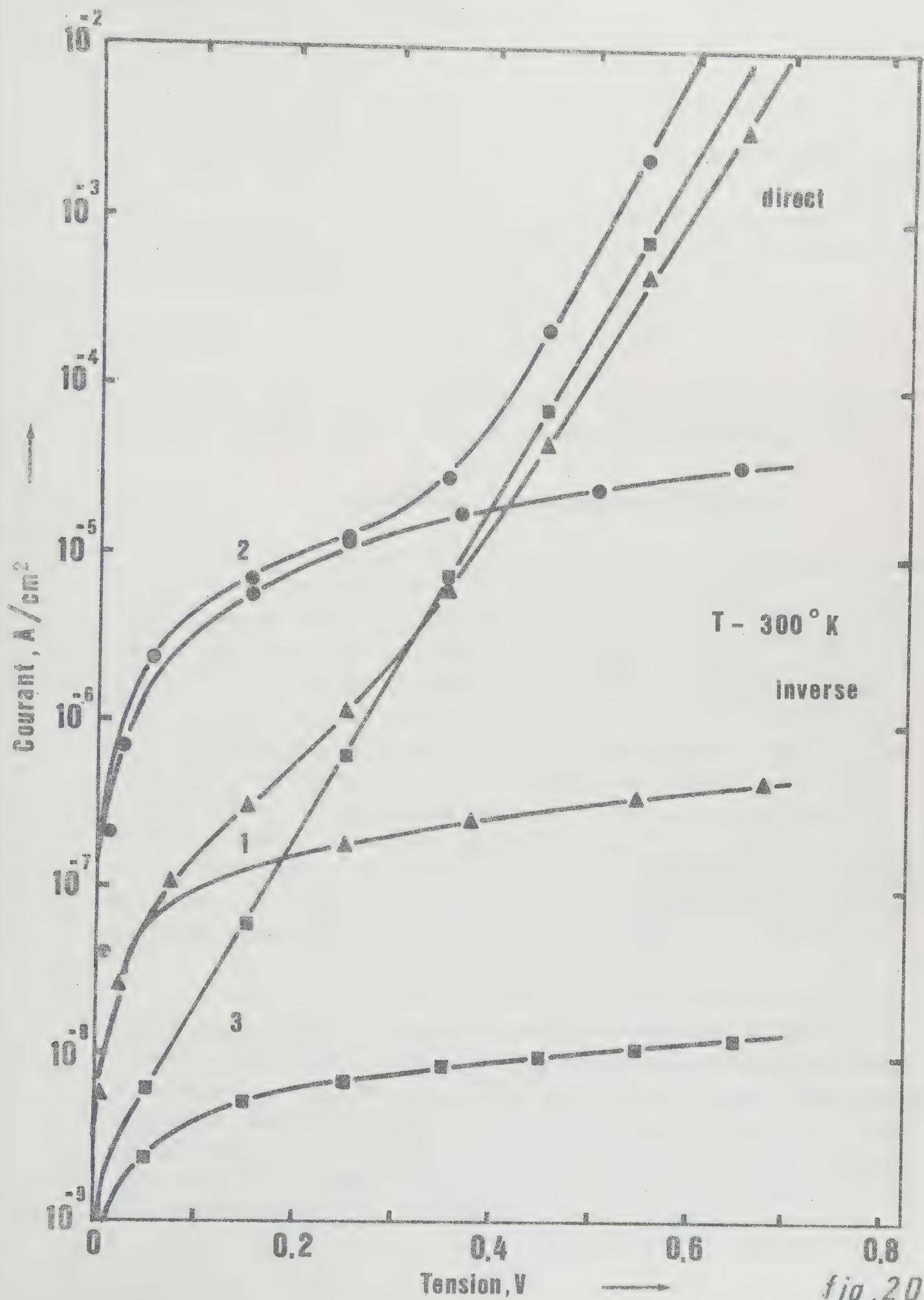


fig. 20

En sens inverse la relation II_2 peut se réduire à :

$$I \approx -I_{S2} + V/R_{sh} \quad (II_3) \text{ dès que la tension appliquée dépasse plusieurs } A_2 kT/q.$$

La plupart des piles neuves ont un courant inverse très faible (courbe 3). Leurs caractéristiques directes et inverses obéissent à l'équation II_2 dans laquelle :

$$I_{S1} \approx 2 \times 10^{-9} A ; A_1 \approx 1,8 ; R_{sh} \approx 6,2 \times 10^7 \Omega ; I_{S2} = 0$$

Ceci conduit à un facteur de redressement de 10^4 pour une tension appliquée de 500 mV. CUSANO rapportait 300 dans les mêmes conditions de mesure ^[15].

1) Détermination de la hauteur de la barrière

Nous admettrons que l'épaisseur b de la barrière est faible par rapport au libre parcours moyen des électrons, de sorte que les collisions dans la zone de déplétion puissent être négligées. Ceci revient en fait à considérer que l'électron a une probabilité beaucoup plus grande d'être réfléchi par la barrière que d'être arrêté par collision ^[51]. On admet que le nombre d'électrons qui prennent part à la conduction, n'est qu'une faible fraction de la concentration totale d'électrons dans le semiconducteur. Dans ce cas la concentration des électrons libres à côté de la barrière ($x \gg b$) peut être considérée comme constante, indépendamment du passage de courant. Ceci est seulement permis si la barrière est beaucoup plus haute que kT . Nous négligerons la force image et l'effet tunnel dans cette approximation. De ces hypothèses découle que la forme exacte de la barrière n'a aucune influence sur le passage du courant dans cette théorie due à BETHE ^[59].

Il faut calculer la concentration d'électrons ayant une énergie suffisante pour dépasser la barrière de potentiel et se déplaçant vers l'interface $CdTe-Cu_2Te$. A l'équilibre chaque section droite est traversée par des taux égaux de porteurs qui vont dans des directions opposées. Sous tension appliquée V , ceci n'est plus vrai. Nous prendrons le plan situé à $x = b$ comme plan de référence. Par suite du libre parcours supposé élevé, chaque électron qui traverse ce plan dans la direction $CdTe \rightarrow Cu_2Te$ avec une vitesse v_x suffisante atteindra le Cu_2Te . La vitesse minimale est donnée par :

$$\frac{m^* v_{ox}^2}{2} = q(V_D - V) \quad (II_4)$$

En intégrant l'équation [51]

$$I_1 = \frac{q n (m^*)^{3/2}}{(2 \pi kT)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{v_{ox}}^{\infty} v_x \exp \left[- \frac{m^* (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2 kT} \right] dv_x \quad (II_5)$$

on aboutit par l'intermédiaire de (II₄) à l'expression

$$I_1 = q n (kT/2 \pi m^*)^{1/2} \exp - q (V_D - V)/kT \quad (II_6)$$

Le taux de passage des électrons du Cu₂Te au CdTe ne doit pas être affecté par la tension appliquée. Le courant I₂ dans le sens Cu₂Te → CdTe doit donc être égal à celui allant du semiconducteur au "métal" sans tension appliquée.

$$I_2 = - q n (kT/2 \pi m^*)^{1/2} \exp (-q V_D/kT) \quad (II_7)$$

Le courant global sous tension appliquée s'écrit par conséquent :

$$I = I_1 + I_2 = q n \left(\frac{kT}{2 \pi m^*} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-q V_D}{kT} \right) \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right]$$

La concentration des électrons libres peut s'écrire

$$n = N_c \exp - \phi_n/kT \quad \text{avec } N_c = 2 \left[2 \pi m^* kT/h^2 \right]^{3/2} \quad (II_8)$$

$$\text{Il s'ensuit que le courant } I_S = q n \left(\frac{kT}{2 \pi m^*} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{qV_D}{kT} \right) \quad (II_9)$$

varie en fonction de la température selon :

$$T^2 \exp - \left(\frac{\phi_n}{q} + V_D \right) \frac{q}{kT} \quad (II_{10})$$

Le courant de saturation déterminé à partir de la figure 20 nous permet de calculer la hauteur de la barrière V_D :

$$n \approx \frac{kT}{2\pi m^*}^{1/2} \exp \left(- \frac{q V_D}{kT} \right) = 2 \times 10^{-9} \quad (II_{11})$$

La concentration des porteurs libres pour $x > b$ est proche de 10^{16} cm^{-3} [34] en admettant tous les donneurs ionisés. La masse effective des électrons dans la bande de conduction étant 0,1 m. [52] nous obtenons $q V_D \approx 0,8 \text{ eV}$.

Généralement, des valeurs de A supérieures à 1 sont liées à des courants de saturation expérimentaux plus importants que ceux prévus par la théorie. [24]/[31]

La hauteur de barrière déterminée par cette méthode est donc trop faible.

En nous rappelant que la largeur de la bande interdite du CdTe vaut 1,45 eV, il s'ensuit que notre calcul n'est pas rigoureusement valable. En effet, notre raisonnement ne tient pas compte des porteurs minoritaires et suppose que le courant est entièrement dû aux électrons. Ceci est justifié si le matériau reste de type n à travers toute la barrière. Or dans notre cas, il existe une région d'inversion. Les porteurs minoritaires peuvent être négligés dans le volume du CdTe. Mais leur concentration augmente dans de larges proportions dans la zone de déplétion.

En appliquant une tension polarisant la diode en sens direct, les trous se déplacent de la région d'inversion vers le volume du semiconducteur sous l'influence du gradient de concentration et du champ électrique. Une fois sortis de la zone de déplétion ces trous continuent à diffuser jusqu'au moment où ils se recombinaient avec les électrons. Le courant qu'ils transportaient l'est ensuite par les électrons.

A l'équilibre, le nombre de trous hors de la charge d'espace est extrêmement faible, mais en présence d'un courant direct une concentration élevée de trous est possible. Pour éviter l'existence d'une charge d'espace élevée, la concentration supplémentaire des trous doit être compensée par une concentration supplémentaire d'électrons. La concentration totale des porteurs libres près de la barrière en est accrue et la résistance du matériau proche de la zone de charge d'espace diminue. GUIN [60] a formulé une estimation du courant de trous en tenant compte de la recombinaison, mais en négligeant le champ à l'extérieur de la jonction :

$$I_p = -kT \mu_p (dp/dx) \quad \text{pour } x > b \quad (II_{12})$$

$$dp/dt = (p_o - p) / \tau_p - 1/q \times d I_p / dx \quad (II_{13})$$

où τ_p est la durée de vie des trous injectés et p_o la concentration des trous dans le matériau massif loin de l'interface.

Les conditions aux limites s'écrivent

$$p(b) = p_o \exp(+q V/kT) \quad (II_{14})$$

$$p(\infty) = p_o \quad (II_{15})$$

Dans le cas stationnaire $dp/dt = 0$; en substituant (II₁₂) dans (II₁₃) et en tenant compte des conditions aux limites, on obtient :

$$p - p_o = p_o [\exp (+q V/kT) - 1] \exp -\frac{(x - b)}{L_p} \quad (II_{16})$$

Le courant de trous qui entre dans la zone de déplétion se calcule par l'équation (II₁₂). En négligeant la recombinaison des porteurs entre $x = 0$ et $x = b$, le courant dû aux trous peut s'écrire :

$$I_p = -kT \mu_p (dp/dx) \quad ; \quad x = b \quad (II_{17})$$

$$I_p = p_o q (D_p / L_p) [\exp(+ q V/kT) - 1] \quad (II_{18})$$

Evaluons le courant de saturation dû aux trous

$$I_{pS} = p_o q (D_p / L_p) \quad (II_{19})$$

$$\text{or } p_o \times n_o = n_i^2 = N_c \times N_v \exp - E_g / kT \quad (II_{20})$$

$$\text{ou bien } n_i = 4,9 \times 10^{15} \left(\frac{m_e^* \times m_t^*}{m_o^2} \right)^{3/4} \times T^{3/2} e^{-E_g / kT \times 2}$$

en employant $T = 300^\circ K$

$$m_c^* = 0,1 m \text{ (masse effective de l'électron)}$$

$$m_t^* = 0,3 m \text{ (masse effective du trou)}$$

$$E_g = 1,45 \text{ eV}$$

$$n_i \neq 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$$

nous obtenons $p_0 = 4 \times 10^{12}/10^{16} \neq 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$

D'après la relation d'Einstein $D_p = \mu_p kT/q$
 $= 65 \times 2,6 \times 10^{-2}$

$$\neq 1,7$$

où μ_p a été pris égal à $65 \text{ cm}^2/\text{V sec.}$ /48/

En prenant L_p égal à $3 \times 10^{-4} \text{ cm}$ /61/, il s'ensuit que

$$I_{pS} \neq 4 \times 10^{-4} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 1,7 / 3 \times 10^{-4}$$

$$\neq 4 \times 10^{-19} \text{ A/cm}^2$$

Cette valeur peut être rapprochée du courant de saturation total calculé par WOLF /62/ pour une homojonction p-n de CdTe. WOLF calcule le courant I_S en utilisant la théorie de la diffusion de SHOCKLEY /22/ et obtient : $I_S \neq 10^{-19} \text{ A/cm}^2$ (300°K) ; avec $I_S = I_{pS} + I_{nS}$.

Conclusion :

Le calcul précédent montre que notre hypothèse, d'attribuer le courant de saturation de la diode $\text{Cu}_2\text{Te-CdTe}$ uniquement à un courant d'électrons est parfaitement légitime. Ceci provient de la faible densité n_i de porteurs intrinsèque imposée par la valeur élevée de la bande interdite.

Ce calcul montre en outre l'avantage que nous aurions d'utiliser des homojonctions p-n au CdTe (I_S). Mais il est impossible de préparer du CdTe p de faible résistivité par suite de phénomènes d'autocompensation d'ions d'impuretés par formation de sites interstitiels. Cette tendance peut être éliminée en particulier en dopant à basse température par implantation d'ions /63/. (Le phosphore notamment forme un niveau accepteur proche de la bande de valence). Mais cette technique commence à trouver des applications industrielles.

E) VARIATION DE LA TENSION EN CIRCUIT OUVERT EN FONCTION DE L'INTENSITE D'ECLAIREMENT ET DE LA TEMPERATURE.

La variation de la tension en circuit ouvert V_{co} en fonction de l'intensité lumineuse L est représentée figure 21 pour une pile de type I (courbe 1) et une pile de type II (courbe 2). La lumière provenant d'une lampe quartz-iode à filament de tungstène a été atténuée grâce à des filtres gris qui atténuent sensiblement toutes les longueurs d'onde venant de la lampe dans des proportions identiques.

D'après l'équation (I_8), $V_{co} = AkT/q \log(I_L/I_S + 1)$, la tension suit une loi logarithmique ou linéaire selon que I_L est supérieur ou inférieur à I_S .

Considérons d'abord la courbe 2. L'intensité d'éclairement L , proportionnelle à I_L , étant portée en échelle logarithmique, nous observons bien une droite aux éclairéments élevés ($L > 10^{-6}$). La pente de cette droite nous permet de déterminer A . La valeur obtenue ($A = 1,4$) est proche de celles observées sur les piles II. Aux éclairéments faibles, ($L < 10^{-6}$) la tension V_{co} est directement proportionnelle à l'intensité d'éclairement. Ceci n'apparaît pas sur cette figure, mais nous reviendrons sur ce point au chapitre G.

La courbure prononcée qui peut être observée sur les anciennes piles (courbe 1) est à rapprocher de la variation de pente de la courbe 2 figure 20. En effet, l'intensité d'éclairement est directement proportionnelle au courant qui traverse la pile et à chaque valeur du courant correspond une tension bien déterminée. Autour de 10^{-5} A/cm^2 , une légère variation de courant provoque une forte variation de tension. Le phénomène se retrouve sur la figure 21. ($L = 10^{-4}$)

Remarque : Le raisonnement précédent s'appuie sur une méthode de détermination de la caractéristique I-V d'une pile solaire. Les intensités qui l'éclairent sont données en valeur relative, leur valeur absolue n'a pas besoin d'être connue si le courant photocréé I_L peut être mesuré. Cette condition est d'autant mieux satisfaite que la résistance série de la pile est faible. La méthode consiste à mesurer le courant de court-circuit I_{cc} (supposé égal au photocourant I_L) et la tension en circuit ouvert V_{co} pour chaque valeur de l'éclairement L . En variant L , la caractéristique I-V de la pile se déplace sans déformation le long de l'axe des courants.

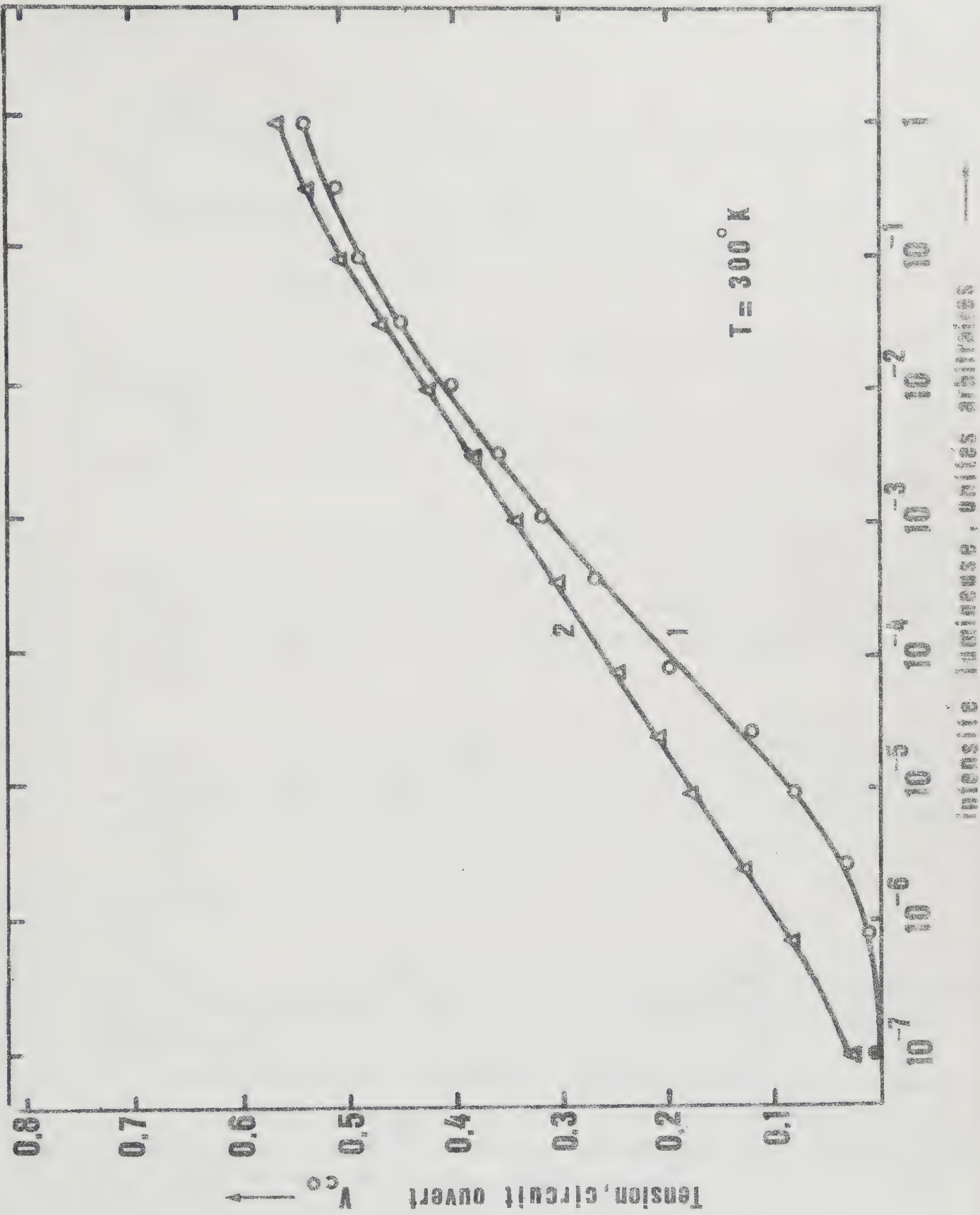


fig. 21

A chaque couple de points (I_{cc} , V_{co}) mesuré, on fait correspondre un point dans le premier quadrant du plan I-V.

La caractéristique mesurée obéit à l'équation

$$I_L = I_S [\exp (q V_{co} / kT) - 1] \quad (II_{21})$$

qui est bien celle d'une pile solaire dans laquelle la résistance série a été négligée.

Inversement, à partir de la caractéristique I-V mesurée à l'obscurité, il est possible de déterminer V_{co} connaissant I_{cc} produit par un éclairement donné.

Nous pouvons déduire ainsi de la figure 20 que pour n'importe quelle intensité d'éclairement, la tension V_{co} sera plus importante pour les piles de type II que pour celles de type I. Il suffit de fixer le courant I (I_L) et de déterminer à partir des différentes caractéristiques quelle tension V (V_{co}) y correspond.

Aux éclairements élevés, la tension V_{co} montre un début de saturation. L'équation (I_g) laisse pourtant penser que la tension en circuit ouvert peut croître indéfiniment en augmentant la densité des photons incidents.

Etant donné la valeur de V_{co} ($\approx 0,7$ V), la tension de diffusion (≈ 1 V) n'est pas en cause.

Sous éclairement élevé plusieurs hypothèses simplificatrices qui ont permis de dériver l'équation (I_g) ne sont plus valables. Citons en particulier :

La recombinaison des porteurs dans la jonction a été supposée constante. Or, celle-ci est proportionnelle au nombre de porteurs se trouvant dans la région de charge d'espace ⁽²³⁾. De plus, sous éclairement élevé la recombinaison des porteurs augmente dans tout le volume de la pile.

Les collisions dans la région de charge d'espace ont été supposées improbables.

En court-circuit, les porteurs soumis à l'influence d'un champ élevé passent dans la jonction un temps beaucoup plus court que leur durée de vie moyenne. En circuit ouvert le champ dans la jonction est plus faible. Les électrons et les trous créés par absorption de photons restent de plus en plus longtemps dans la jonction.

Sous un éclairement très puissant ($L > 10^2$ W/cm²) les phénomènes se rapprochent finalement de l'effet photovoltaïque de volume ^[64]. Par suite de l'échauffement de la pile, ces conditions ne peuvent être réalisées qu'en éclairant en impulsions.

L'effet photovoltaïque de volume et de barrière sont deux cas limites d'un même phénomène physique. Dans les deux cas la f.e.m. est créée par un champ électrique interne. Seuls les détails du mécanisme de fonctionnement sont différents :

- dans le premier effet, le champ (faible) est distribué à travers toute la pile, dans le deuxième, le champ (élevé) est localisé presque exclusivement près de la jonction.

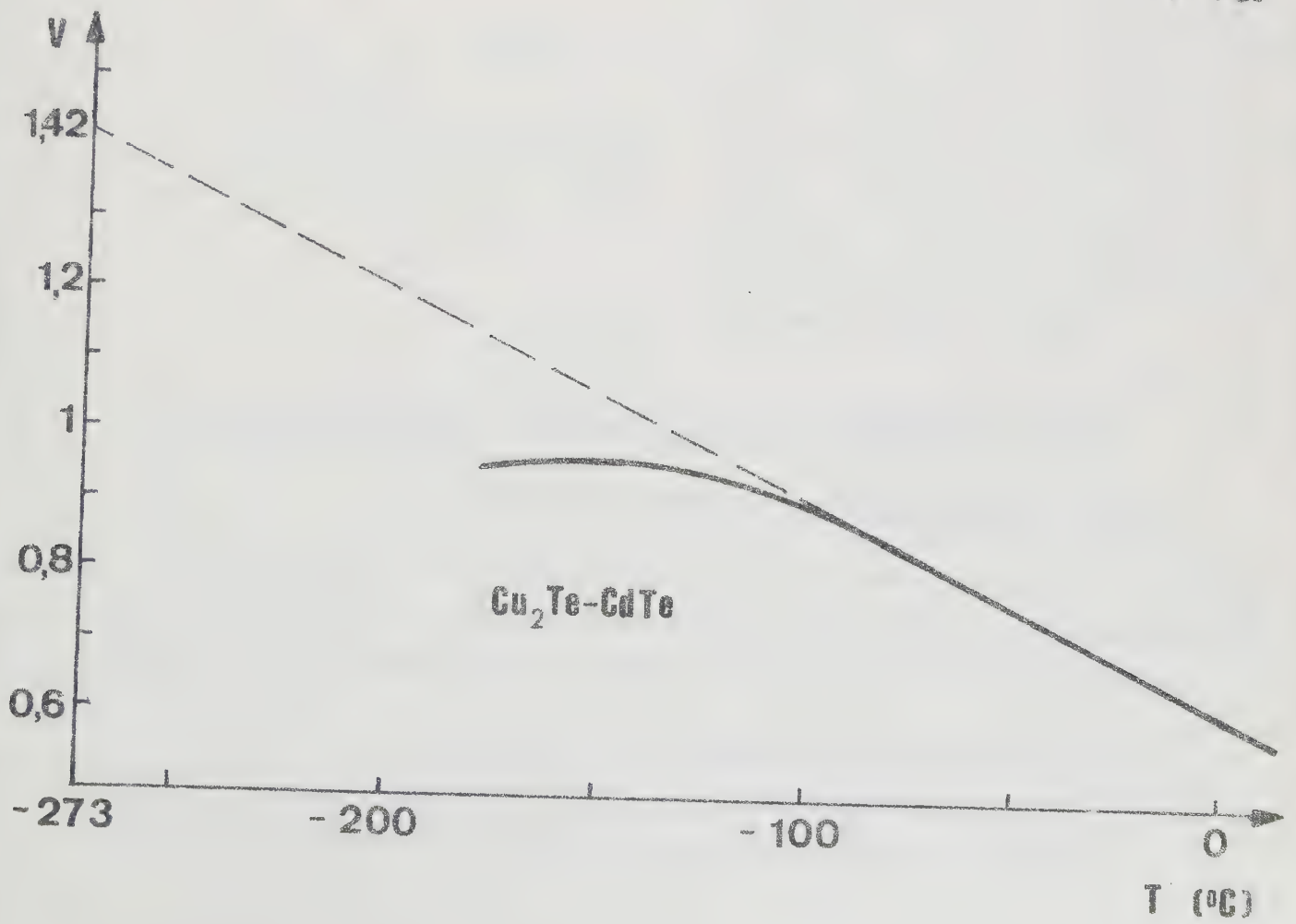
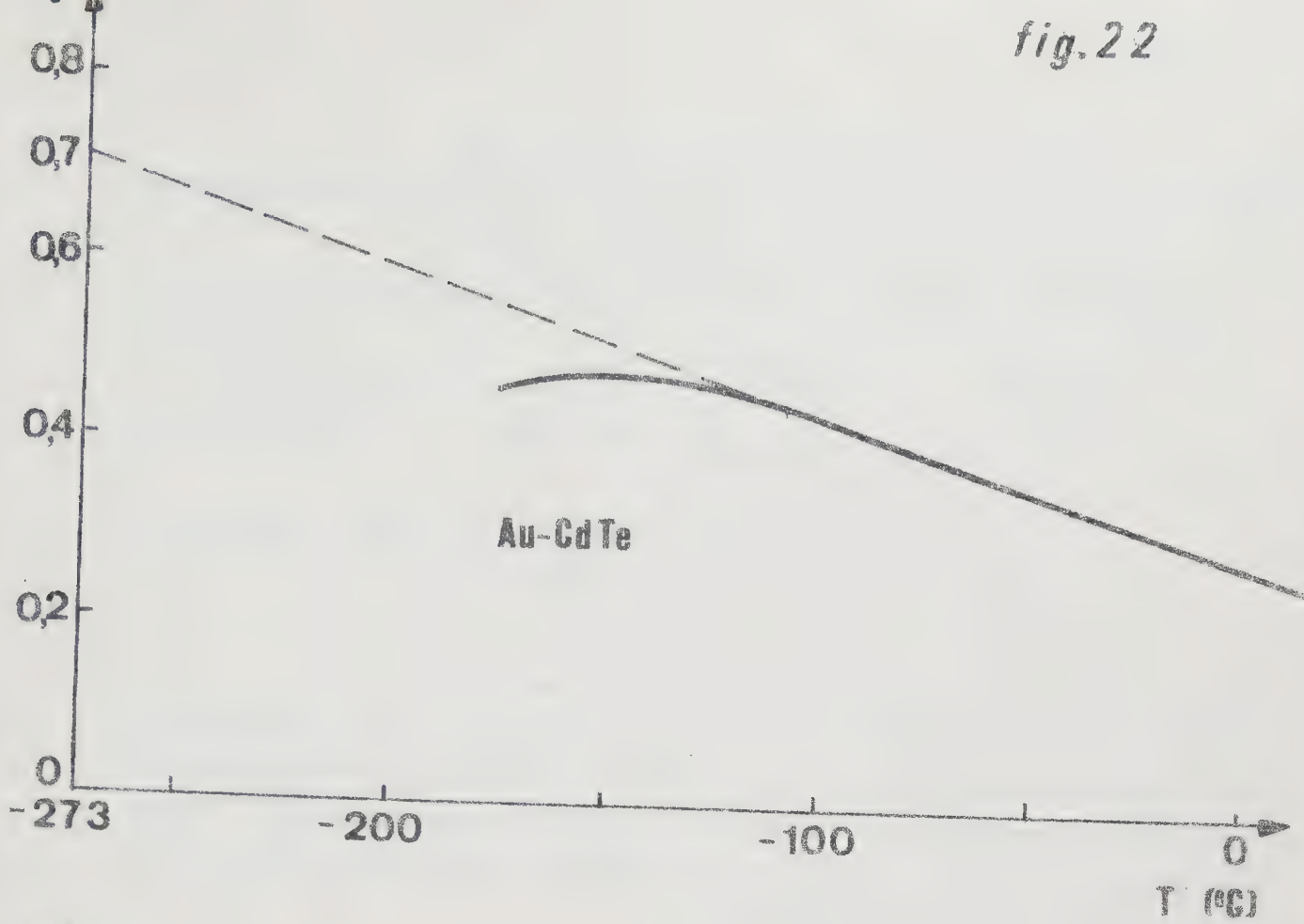
- la tension limite en circuit ouvert est la même pour les deux effets (déterminée par les potentiels chimiques des matériaux en présence). Le courant de court-circuit est par contre en général plus grand pour une photopile à barrière que pour une photopile à volume. Dans le deuxième dispositif le courant de court-circuit est diminué par recombinaison ^[64].

La variation de la tension en circuit ouvert en fonction de la température a été tracée (figure 22) pour une diode Au-CdTe ainsi que pour une pile terminée de type I. La diminution de la tension en circuit ouvert au cours de l'échauffement est de 1,5 mV/°C pour la diode Au-CdTe et de 3 mV/°C pour Cu₂Te-CdTe.

Le maximum de la phototension situé vers 100°K a déjà été interprété en utilisant la variation de la mobilité des porteurs minoritaires en fonction de la température (voir chapitre D).

En prolongeant jusqu'à zéro degré Kelvin les parties linéaires des courbes nous obtenons respectivement 1,4V (Cu₂Te - CdTe) et 0,7 V (Au-CdTe). Les piles de type II fournissent dans les mêmes conditions une valeur de 1,2 V.

fig. 22



A partir de ces tensions, nous pouvons déterminer la hauteur de la barrière V_D du contact redresseur.

En effet, substituons dans l'équation valable aux éclairissements élevés $V_{co} = AkT/q \text{ Log } (I_L/I_S)$ l'expression reliant I_S à V_D , ϕ_n et T :

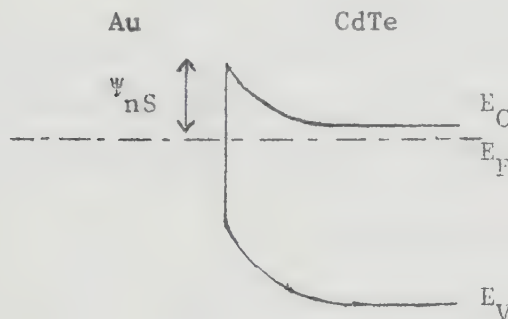
$$I_S = \text{constante} \times T^2 \times \exp - q \left(\frac{\phi_n}{q} + V_D \right) / kT, \quad (II_{10})$$

$$\text{nous obtenons : } V_{co} = \frac{AkT}{q} \{ [\text{Log } \frac{I_L}{\text{constante}}] + \text{Log } \frac{1}{T^2} + \frac{q}{kT} \left(\frac{\phi_n}{q} + V_D \right) \}$$

à la limite, lorsque la température tend vers $0^\circ K$ on a :

$$V_{co} = A \left(\frac{\phi_n}{q} + V_D \right) \quad (II_{22})$$

Le facteur de qualité A est faible pour les diodes Cu_2Te - $CdTe$ ($A \neq 1,6$; $T = 300^\circ K$) ainsi que pour $Au - CdTe$ ($A \neq 1,2$; $T = 300^\circ K$). En admettant que ce facteur, qui décrit les imperfections de la diode, tend vers 1 à $0^\circ K$, nous pouvons obtenir la hauteur de la barrière des différents dispositifs. Dans le cas du contact en Au ($\psi_{nS} = 0,7 \text{ eV}$) nous obtenons une



valeur proche de celle observée par MEAD^[65] ($\psi_{nS} = 0,6 \text{ eV}$) et par SWANK^[66] ($\psi_{nS} = 0,63 \text{ eV}$) sur des dispositifs monocristallins. La méthode décrite nous fournit une valeur de ψ_{nS} des piles de $1,4 \text{ eV}$ ou de $1,2 \text{ eV}$ selon que la couche mince de $CdTe$ a été effluée ou non avant dépôt du Cu_2Te .

F) EXPERIENCES SUR LA STABILITE DES PILES A TEMPERATURE ELEVÉE

1) Dégradation thermique des piles au $CdTe$ à $150^\circ C$

Afin d'étudier cette dégradation, une pile "neuve" (de type I) est placée dans une enceinte à vide évacuée à 10^{-6} Torr, puis soumise à un échauffement depuis la température ambiante jusqu'à $150^\circ C$ en moins de cent secondes.

Ensuite nous avons observé la caractéristique I-V de la pile et calculé le courant et la tension correspondant à l'optimisation de la puissance fournie dans une charge ayant pour valeur $R_L = V_{pm}/I_{pm}$.

Cette valeur de R_L a été gardée constante au cours de la dégradation; ainsi il nous sera possible de déterminer la variation de la puissance au cours du temps. Sur la figure 23 la variation de I_{pm} , V_{pm} et du produit $P_{pm} = I_{pm} \times V_{pm}$ représentant la puissance dissipée dans la charge a été tracée en fonction du temps de recuit. Entre les points de mesure portés sur la figure, la pile se trouvait soit en court-circuit, soit en circuit ouvert, à l'obscurité ou sous éclairage.

A 150°C la dégradation devient notable au bout de deux heures. La puissance utile augmente au début du recuit par suite de l'augmentation de la tension. Celle-ci peut être interprétée par un élargissement de la barrière consécutif à la diffusion de cuivre de l'interface $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}$ dans le volume de CdTe . L'élargissement de la zone de déplétion entraîne une meilleure collection des porteurs photocréés et une augmentation de la résistance série de la pile. La tension peu sensible à la résistance série augmente. Le courant par contre, soumis à l'influence des deux effets contradictoires (V et R_S) reste pratiquement constant.

Pour des temps de recuit supérieurs à quelques heures, la tension et le courant chutent. Ceci peut être attribué en particulier à une dégradation des propriétés du CdTe par suite de la diffusion de Cu et à l'augmentation rapide du facteur A .

2) Effets transitoires à température élevée.

Au cours de mesures à température élevée nous avons remarqué, que lorsqu'on court-circuite une pile, ayant été jusque là en circuit ouvert, I_{cc} diminue rapidement au début, puis tend vers une variation linéaire. V_{co} suit une variation inverse (figure 24). Les variations de V_{co} et I_{cc} , qui rappellent celles obtenues en chargeant et en déchargeant un condensateur, se superposent à une diminution monotone de ces grandeurs à température élevée.

A la température ambiante nous avons ensuite retrouvé sur la même pile des variations analogues de I_{cc} et V_{co} avec des "constantes de temps" plus importantes. Une pile "neuve" ne présente pas ce comportement et il faut la recuire pendant plus d'une heure à température élevée ($\approx 150^\circ\text{C}$) avant d'observer le comportement représenté figure 24.

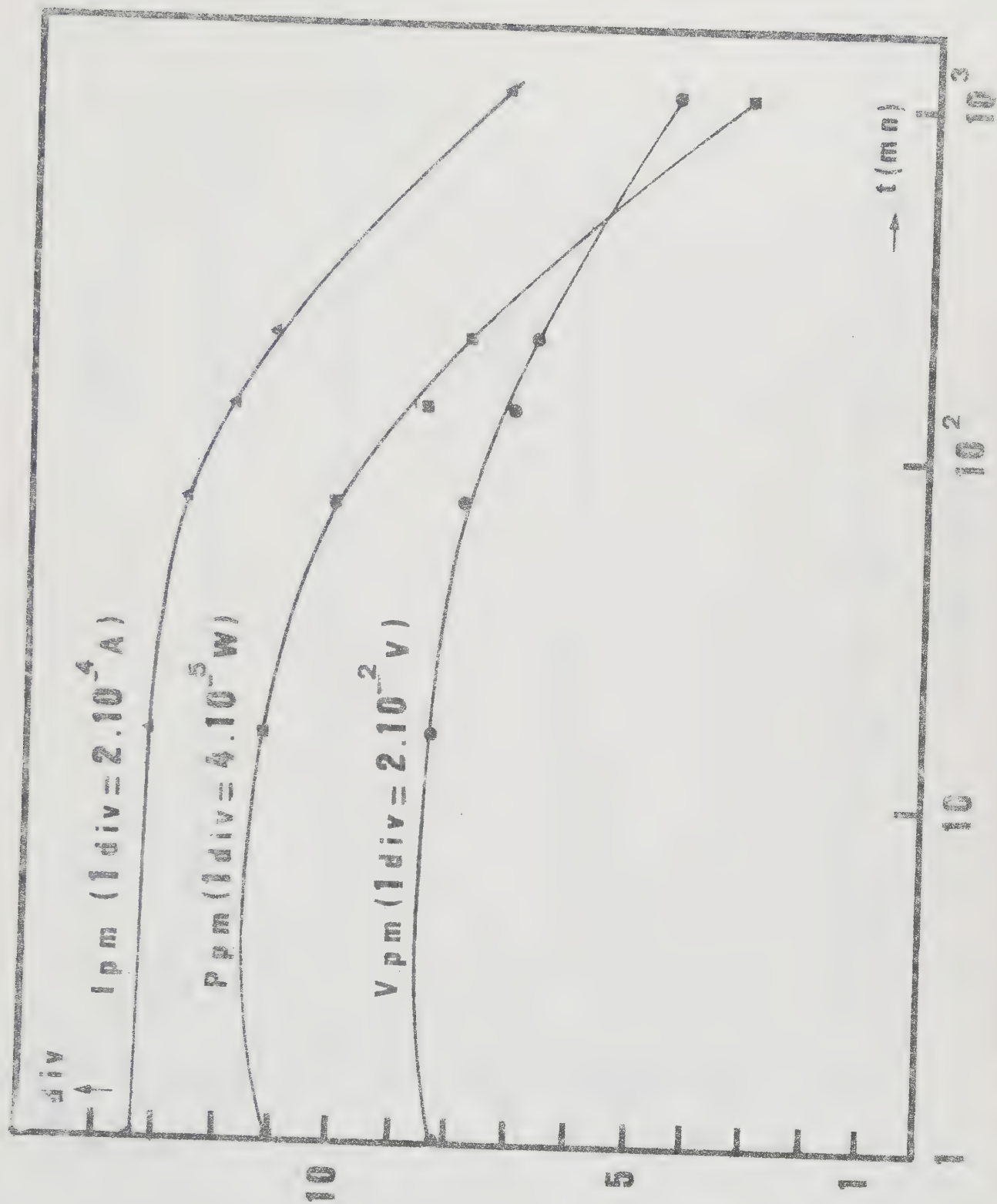


fig. 23

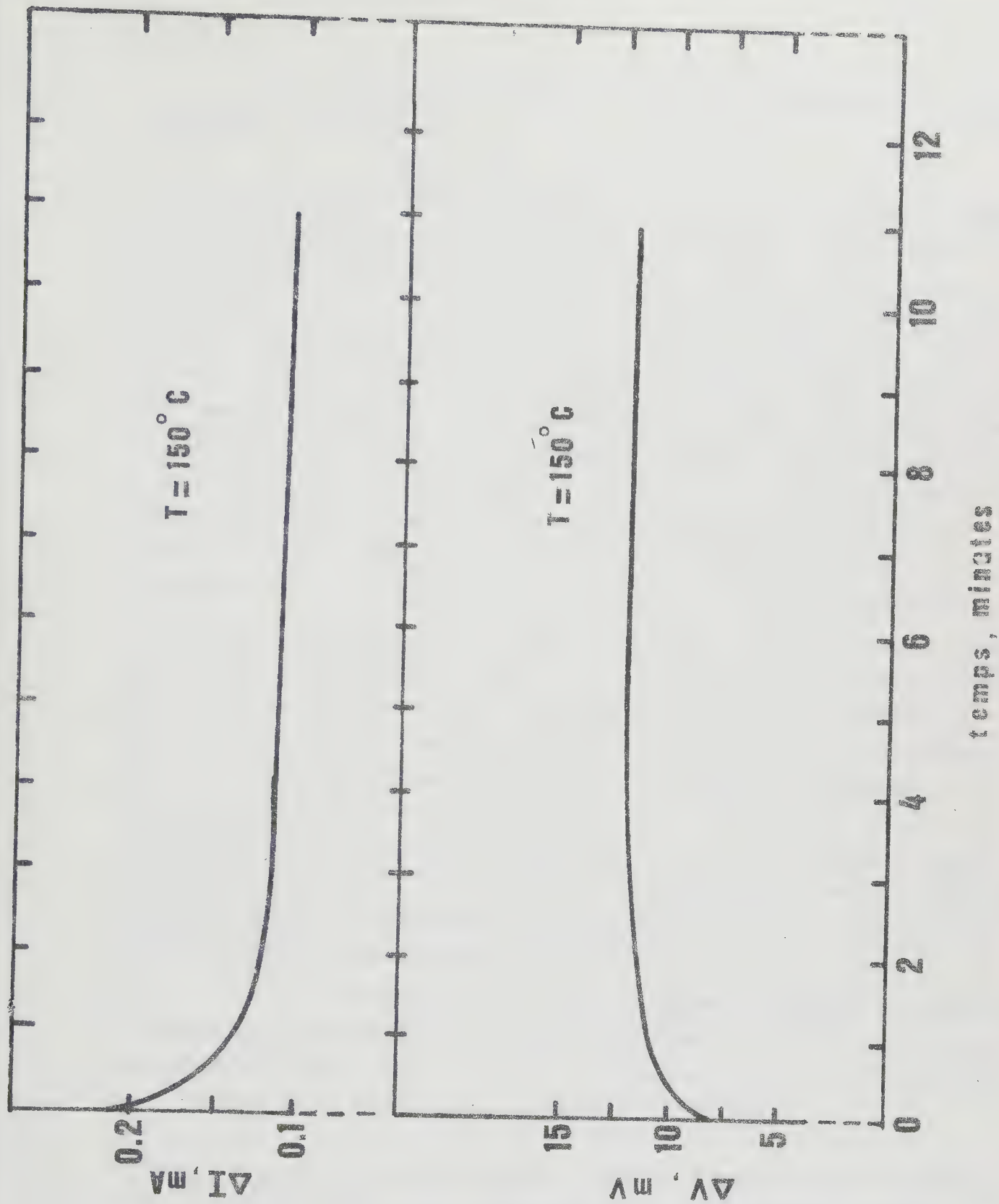


fig. 24

Nous avons à priori envisagé trois mécanismes susceptibles d'expliquer ces variations.

1) Variation de la température de la jonction selon que la pile se trouve en circuit ouvert ou en court circuit. En circuit ouvert, pratiquement toute l'énergie incidente est dissipée dans la pile. Il en est de même pour un court-circuit idéal, pour lequel la chute de tension ΔV aux bornes de la pile est nulle. Pour pouvoir mesurer le courant de court-circuit, nous sommes obligés de charger la pile par une résistance de faible valeur (quelques ohms) et de mesurer la chute de tension aux bornes de celle-ci. Une certaine proportion de la puissance lumineuse incidente est dissipée à l'extérieur de la pile et ne contribue pas à son échauffement. En passant de court-circuit en circuit ouvert V_{co} devrait diminuer au début, en attendant que la pile trouve sa nouvelle température d'équilibre. Or on constate l'inverse. De plus, le courant de court-circuit est peu sensible aux variations de température.

2) Migration d'ions dans la jonction. En circuit ouvert, la faible tension appliquée à la jonction ne s'oppose pas à une migration d'ions positifs vers l'intérieur de la masse de CdTe. Cette migration est due à un gradient de concentration. Ces ions positifs provoquent un élargissement de la barrière vers l'intérieur du CdTe, augmentant ainsi l'efficacité de collection. D'où une augmentation de la tension en circuit ouvert. Lorsqu'on met la pile en court-circuit, les ions positifs refluent en partie vers l'interface Cu_2Te -CdTe sous l'influence du champ existant à ce moment dans la zone de déplétion. La zone de déplétion se rétrécit. Le déplacement des ions positifs contribue pendant ce même temps au courant de court-circuit.

Une migration d'ions arrive aussi à expliquer le phénomène à température ambiante où le coefficient de diffusion des ions est relativement élevé [70]. Par contre, on ne voit pas pourquoi une pile doit être fortement dégradée avant de présenter le comportement décrit.

3) Ionisation de niveaux d'impuretés dans la charge d'espace lorsque la pile est commutée de V_{co} à I_{cc} . Comme dans le cas des courants stimulés ceci ajoute un courant supplémentaire à I_{cc} jusqu'au moment où les pièges sont vides. L'ionisation des pièges est plus rapide à température élevée, d'où des constantes de temps plus faibles.

G) EXPERIENCES DE DIFFUSION ET MODELE DE LA JONCTION Cu_2Te -CdTe

Jusqu'ici nous avons décrit des mesures faites sur des piles de type I (bons rendements dès dépôt du Cu_2Te) ou sur des piles de type II dites "diffusées" (effluées puis recuites à 150°C pendant une heure après dépôt du Cu_2Te).

Mais la R.T.C. nous a également fourni des piles de type II non recuites. Dans un premier temps, nous décrirons des observations faites sur ces piles au cours du recuit. Ensuite nous essaierons d'interpréter ces mesures par deux approximations opposées :

1) la tension de diffusion V_D provient de la différence entre les travaux de sortie du CdTe (n) et du Cu_2Te

2) la tension de diffusion V_D est imposée par la différence entre les travaux de sortie du CdTe (n) et du CdTe (p).

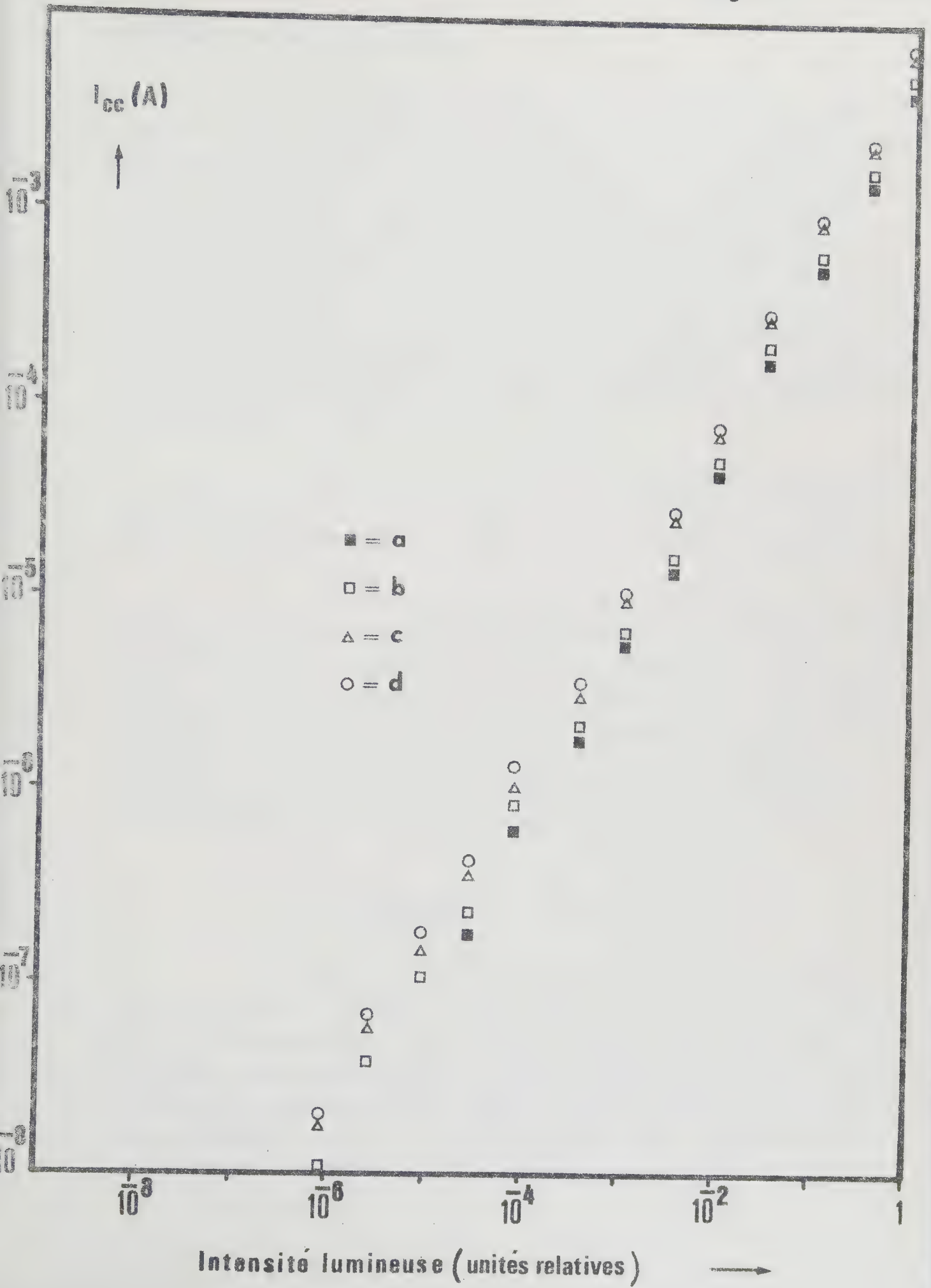
Cette deuxième hypothèse va nous permettre d'interpréter qualitativement les observations, mais aboutira à une contradiction. Pour terminer nous discuterons le modèle physique des piles effluées.

1) Expériences de recuit sur des piles de type II

Immédiatement avant dépôt du Cu_2Te par la méthode flash, la couche mince de CdTe est nettoyée par bombardement ionique. Un recuit des piles à température élevée, constitue une étape importante dans cette technique pour obtenir de bons rendements. Avant recuit les piles montrent un médiocre rendement de conversion énergétique. Ceci provient notamment de faibles tensions en circuit ouvert et de mauvaises caractéristiques diode.

La figure 25 présente les courants de court-circuit I_{cc} d'une pile solaire en fonction de l'intensité d'éclairage. Les différentes courbes ont été recueillies à la température ambiante en employant des filtres gris et une lampe quartz iode. La courbe (a) a été obtenue avant de recuire la pile. Les courbes b, c et d ont été mesurées après des recuits successifs à 130°C . Chaque recuit a duré une vingtaine de minutes et a légèrement augmenté le courant I_{cc} , en déplaçant les courbes parallèlement à elles-mêmes.

fig. 25



Leur pente est proche de l'unité.

Les tensions en circuit ouvert correspondant aux mêmes états de la pile et observées dans les mêmes conditions que précédemment ont été représentées figure 26. Aux éclairagements réduits ($I_L < I_S$) l'équation (I₈) s'écrit $V_{CO} = AkT/q \times I_L/I_S$ et est représentée par une droite avec les échelles choisies. Nous constatons que plus la pile a été recuite, plus l'intensité d'éclairage doit être faible pour observer cette réponse linéaire. L'augmentation de I_{cc} (proportionnelle à I_L) en fonction des recuits n'arrive pas à expliquer le déplacement des courbes. Nous sommes obligés d'admettre que les recuits changent essentiellement la valeur de I_S . La figure 26 implique une variation totale de I_S proche de 4 décades et une diminution de I_S en fonction de la durée de recuit.

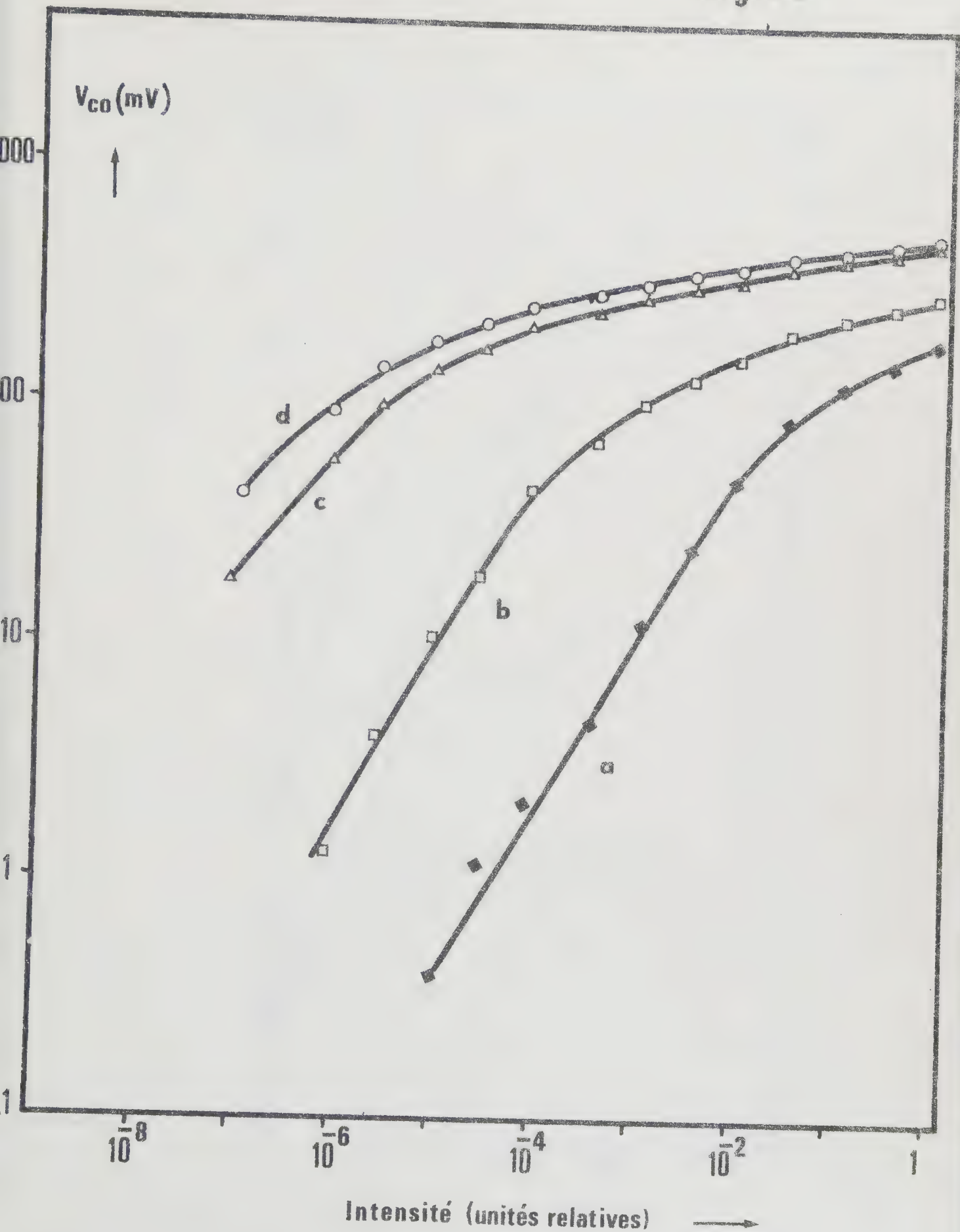
Pour confirmer ceci nous avons mesuré les caractéristiques Log I-V directes et inverses relatives à l'obscurité. Elles sont représentées figure 27 pour la même pile et les mêmes étapes de recuit que précédemment.

En extrapolant les parties linéaires des caractéristiques en sens direct vers la tension $V = 0$, il apparaît que I_S varie entre $\approx 5 \times 10^{-5}$ et $\approx 10^{-9}$ A/cm². Ceci confirme la variation de I_S déduite de la figure précédente. De plus, en substituant des valeurs mesurées de A, I_L et I_S (courbes c figure 25 et 27) dans l'équation (I₈) nous constatons que les valeurs calculées de V_{CO} se trouvent bien sur la courbe c mesurée de la figure 26. ($A = 1,36$; $I_S = 3 \times 10^{-9}$ A/cm²). Les phénomènes observés s'expliquent par un déplacement des caractéristiques Log I - V.

2) Premier modèle.

Nous admettons que la tension de diffusion est due à la différence entre les travaux de sortie du Cu₂Te et du CdTe (n). Ceci revient à dire que dès évaporation flash du Cu₂Te la barrière a une hauteur bien déterminée et que celle-ci reste pratiquement constante au cours des recuits. A température élevée le Cu diffuse dans le CdTe [70]. Comme le Cu forme un niveau accepteur à 0,34 eV de la bande de valence [48], l'épaisseur de la zone de déplétion augmente.

fig. 26



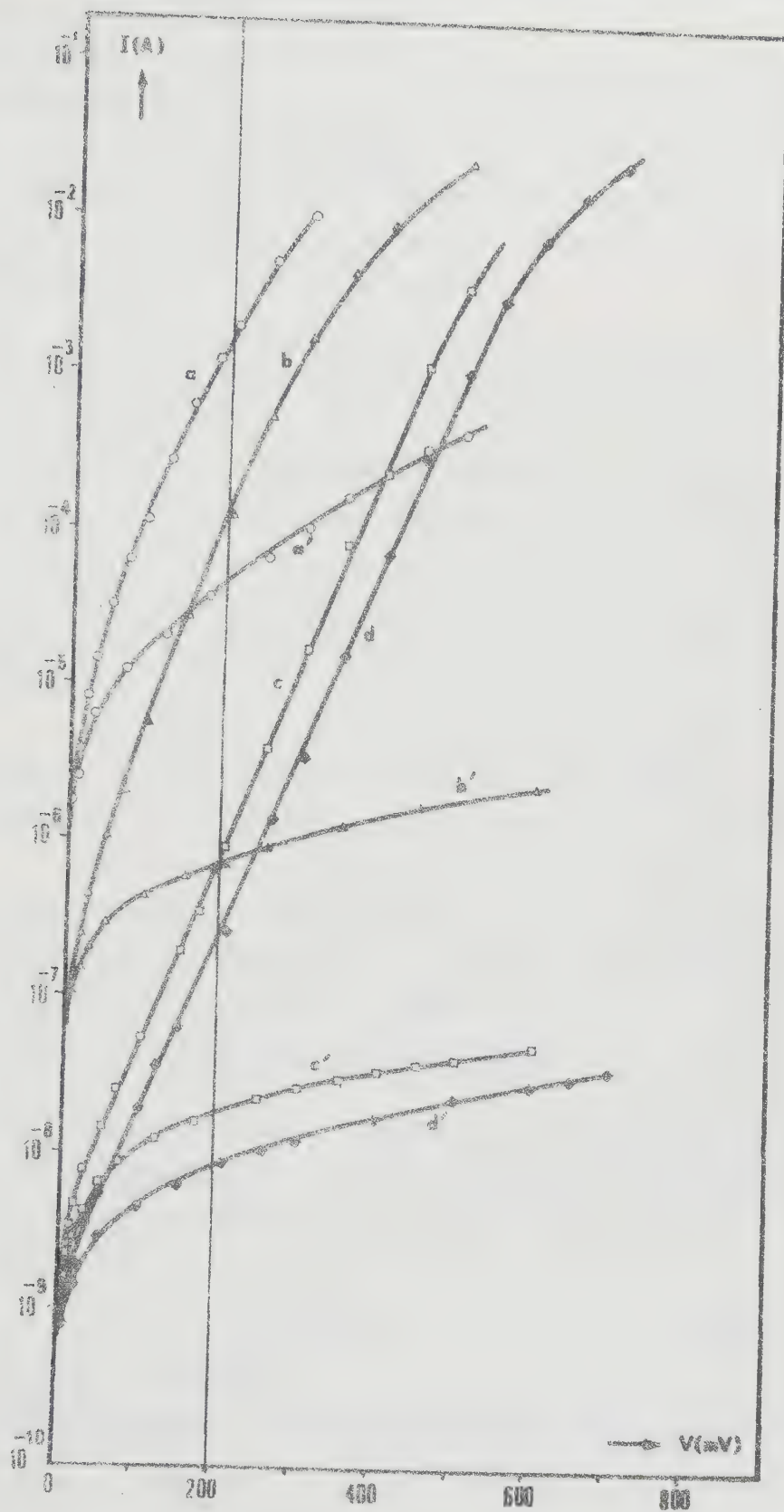


fig. 27

La hauteur de la barrière d'une pile diffusée a été déterminée par trois méthodes différentes :

- mesure au capacimètre Boonton à 1 MHz de la capacité C d'une jonction $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}$ sous polarisation inverse. En représentant $1/C^3$ en fonction de la tension appliquée ($\propto (V_D + V)^{-1/3}$ pour une jonction graduelle) la R.T.C. détermine un potentiel de diffusion $V_D \neq 1 \text{ Volt}$.^{/34/} Notons aussi que puisque en portant $1/C^3$ en fonction de V on obtient une droite, ceci prouve que la jonction d'une pile complètement diffusée est graduelle.

- valeur fournie par l'extrapolation de V_{CO} en fonction de T vers 0°K :

$V_D + \phi_n / q = 1,2 \text{ V}$. A température ambiante ϕ_n est voisin de 0,15 eV.

D'où $V_D \neq 1 \text{ Volt}$.

- Théorie de la diode de Bethe appliquée au courant de saturation I_S : $V_D \neq 0,8 \text{ Volt}$.

Dans les calculs qui suivent, nous admettons que V_D est de 1 volt, et nous assimilons, pour des raisons de simplification, le contact $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}$ à un contact métal-semiconducteur. Ceci est légitime par suite de la différence élevée entre les résistivités du Cu_2Te ($\neq 2 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$) et du CdTe ($\neq 10 \Omega \text{cm}$)^{/38/}.

L'épaisseur de la zone d'accumulation dans le Cu_2Te sera négligeable devant celle de la zone de déplétion dans le CdTe . La tension extérieure sera presque entièrement appliquée à cette zone de déplétion.

Une tension de diffusion constante au cours des recuits impose un courant de saturation bien déterminé. Nous devons calculer dans quelle mesure une réduction apparente de la hauteur permet d'expliquer les résultats expérimentaux dans ce premier modèle.

a) Épaisseur de la barrière

Calculons d'abord l'épaisseur de la barrière immédiatement après dépôt du Cu_2Te sous tension de polarisation nulle. En admettant une jonction abrupte avant diffusion nous avons (voir chapitre .c)

$$b_o^2 = \frac{2 V_D \times K_S}{(N_d - N_a) q} \quad (\text{II}_{23})$$

- b_o est l'épaisseur de la barrière

- K_S la constante diélectrique statique, valant $10,6 \times 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$.^{/52/}

$$b_o^2 = \frac{2 \times 1 \times 10,6 \times 8,9 \times 10^{-14}}{10^{16} \times 1,6 \times 10^{-19}}$$

$$d'où b_o \neq 0,35 \mu m$$

avant de "diffuser" la pile, la barrière est déjà épaisse.

b) Effet tunnel

Une énergie caractéristique E_{oo} du matériau est définie par la relation [67]/[68] :

$$E_{oo} = q \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_d - N_a}{m^* K_S}} \quad (II_{24})$$

m étant la masse effective de l'électron et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π .

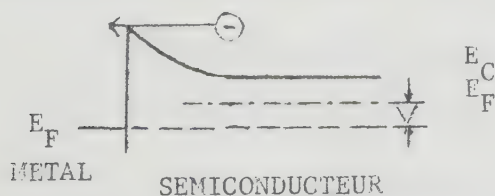
Dans le cas en présence E_{oo} vaut

$$E_{oo} = \frac{1,6 \times 10^{-19}}{2} \times 1,054 \times 10^{-34} \sqrt{\frac{10^{22}}{0,1 \times 9,1 \times 10^{-31} \times 8,9 \times 10^{-11}}}$$

$$\approx 3 \times 10^{-22} \text{ Joule}$$

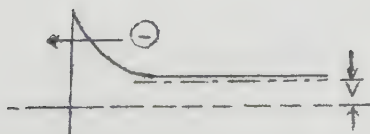
Cette énergie, qui pour un matériau donné dépend uniquement du dopage, est liée à la probabilité de l'effet tunnel. A une valeur élevée de E_{oo} correspond un dopage important provoquant une barrière mince, facile à traverser par effet tunnel.

Le rapport kT/E_{oo} est une mesure de l'importance relative du processus thermoionique (kT) à l'effet tunnel.



- $kT/E_{oo} \gg 1$; le semiconducteur est peu dopé ; émission thermique des porteurs au-dessus de la barrière.

- $kT/E_{oo} \approx 1$; les processus thermiques et tunnel sont comparables ; la plus grande partie du courant traverse le milieu de la barrière de potentiel par effet tunnel.





- $kT/E_{\infty} \ll 1$; le semiconducteur est très dopé ; les électrons passent par effet tunnel du semiconducteur (dégénéré) dans le métal.

Dans notre cas ce rapport vaut :

$$kT/E_{\infty} = \frac{300 \times 1,38 \times 10^{-23}}{3 \times 10^{-22}} \neq 14$$

la majeure partie du courant est émise thermiquement au-dessus de la barrière CdTe - Cu₂Te.

c) Effet Schottky

Pour terminer, calculons la diminution apparente de la hauteur de la barrière par effet image. Sans cet effet, le profil énergétique de la zone de déplétion s'écrit dans le cas d'une jonction abrupte :

$$q V(x) = \frac{q^2 (N_d - N_a)}{2 K_S} x^2 \quad ; \quad 0 \leq x \leq b$$

Un porteur dans le semiconducteur est attiré vers le métal par sa charge image de signe opposé, induite dans le métal. La force d'attraction entre l'électron et la charge positive induite est équivalente à la force qui existerait entre un électron localisé à la distance (d) et une charge positive égale, située à la distance (-d) de l'interface métal semiconducteur. La force d'attraction F appelée aussi force image, est donnée par :

$$F = \frac{-q^2}{4\pi K_d (2d)^2} \quad (II_{25})$$

K_d étant la constante diélectrique dynamique (ou haute fréquence)
 $K_d = 7,13 \times 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ [52]

Le travail fourni par l'électron au cours de son transfert de l'infini jusqu'à la distance (b-x) de l'interface CdTe-Cu₂Te vaut :

$$E(x) = \frac{q^2}{16\pi K_d (b-x)} \quad (II_{26})$$

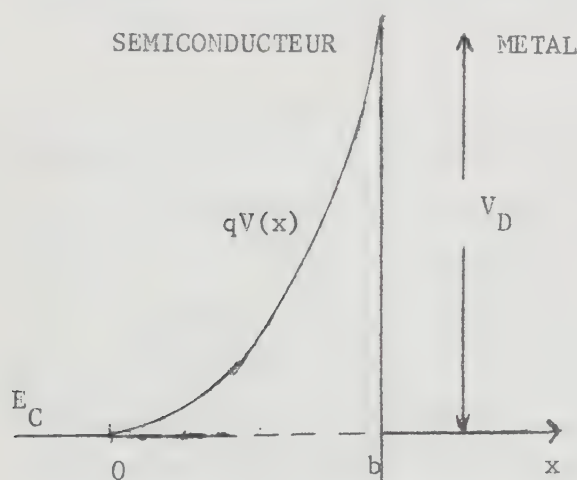
La force image attractive change la distribution parabolique de l'énergie potentielle :

$$q V(x) = \frac{q^2 (N_d - N_a) x^2}{2 K_S} - \frac{q^2}{16\pi K_d (b - x)} \quad (\text{II}_{27})$$

En divisant tous les termes de cette équation par la hauteur de barrière $q V_D$.

$$\frac{q V(x)}{q V_D} = \frac{x^2}{b^2} - \frac{1}{8\pi (N_d - N_a) / K_S \times b^3 K_d (1 - x/b)} \quad (\text{II}_{28})$$

Calculons l'importance du terme $(N_d - N_a) b^3 K_d / K_S$



$$\neq 10^{22} (3,5 \times 10^{-7})^3 \times 7/10$$

$$\neq 300$$

Il y correspond une réduction de la hauteur de la barrière de près de 3 % /6
La force image n'a pas seulement pour effet la réduction de la hauteur de la barrière, mais aussi une diminution de son épaisseur.

Mais la hauteur peut être considérablement réduite ($\approx 30\%$) avant que la barrière ne s'amincisse appréciablement /69/. Dans notre cas l'effet image ne stimule donc pas l'effet tunnel.

Conclusion :

Ni l'effet image, ni l'effet tunnel ne sont assez prononcés pour rendre compte du déplacement des caractéristiques Log I-V au cours des recuits.

Un modèle basé sur une barrière élevée et très mince immédiatement après évaporation flash du Cu_2Te est en défaut. L'effet tunnel ne peut pas être graduellement éliminé au fur et à mesure que le Cu diffuse dans le CdTe, puisqu'avant recuit, la barrière est déjà trop épaisse pour permettre un effet tunnel.

Nous devons par conséquent admettre que la hauteur de barrière n'est pas fixée par la différence entre les travaux de sortie du Cu_2Te et du CdTe (n).

3) Deuxième modèle

Dans ce deuxième modèle nous partirons d'un point de vue totalement opposé. Nous admettrons que les travaux de sortie du Cu_2Te et du CdTe (n) sont voisins. Ceci explique les caractéristiques I-V ohmiques observées à la R.T.C. immédiatement après dépôt du Cu_2Te . Nous essayerons d'interpréter les observations par une diffusion de niveaux accepteurs dans le CdTe au cours des recuits.

a) diffusion de Cu dans le CdTe

WOODBURY et AVEN^[70] ont étudié la diffusion de Cu dans des monocristaux de CdTe à partir d'une interface Cu_2Te - CdTe . Ils ont notamment trouvé que :

- la solubilité du Cu dans du CdTe (non dopé) est de $\approx 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 150°C et $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à l'ambiante

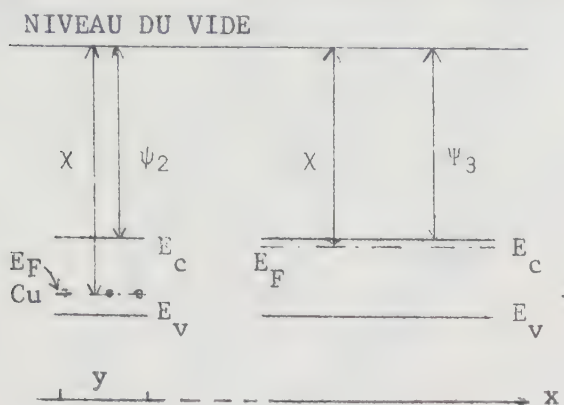
- la constante de diffusion est de $\approx 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à 150°C et $\approx 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à l'ambiante.

- la diffusion de Cu présente deux composantes : l'une rapide, à faible solubilité ($4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à 200°C), est rapprochée d'un défaut de Cu interstitiel ; l'autre lente, à haute solubilité est reliée à du Cu substitutionnel. Le profil de diffusion à solubilité élevée est abrupt.

- les échantillons de CdTe dopé présentent un front de diffusion retardé par rapport au CdTe non dopé.

Par suite de la solubilité élevée du Cu à température élevée, le CdTe est de type p près de l'interface Cu_2Te - CdTe après le recuit, et le niveau de Fermi E_F doit être confondu avec ce niveau (localisé à 0,35 eV de la bande de valence). A ce moment la différence entre $E_C - E_F$ ($\approx 0,15 \text{ eV}$) dans le volume de CdTe et $E_C - E_F$ ($\approx 1,1 \text{ eV}$) près de l'interface est proche de la hauteur de barrière mesurée ($\approx 1 \text{ eV}$).

Ce modèle revient à admettre que la barrière est due à la différence entre les travaux de sortie du CdTe (p) et du CdTe (n). Considérons



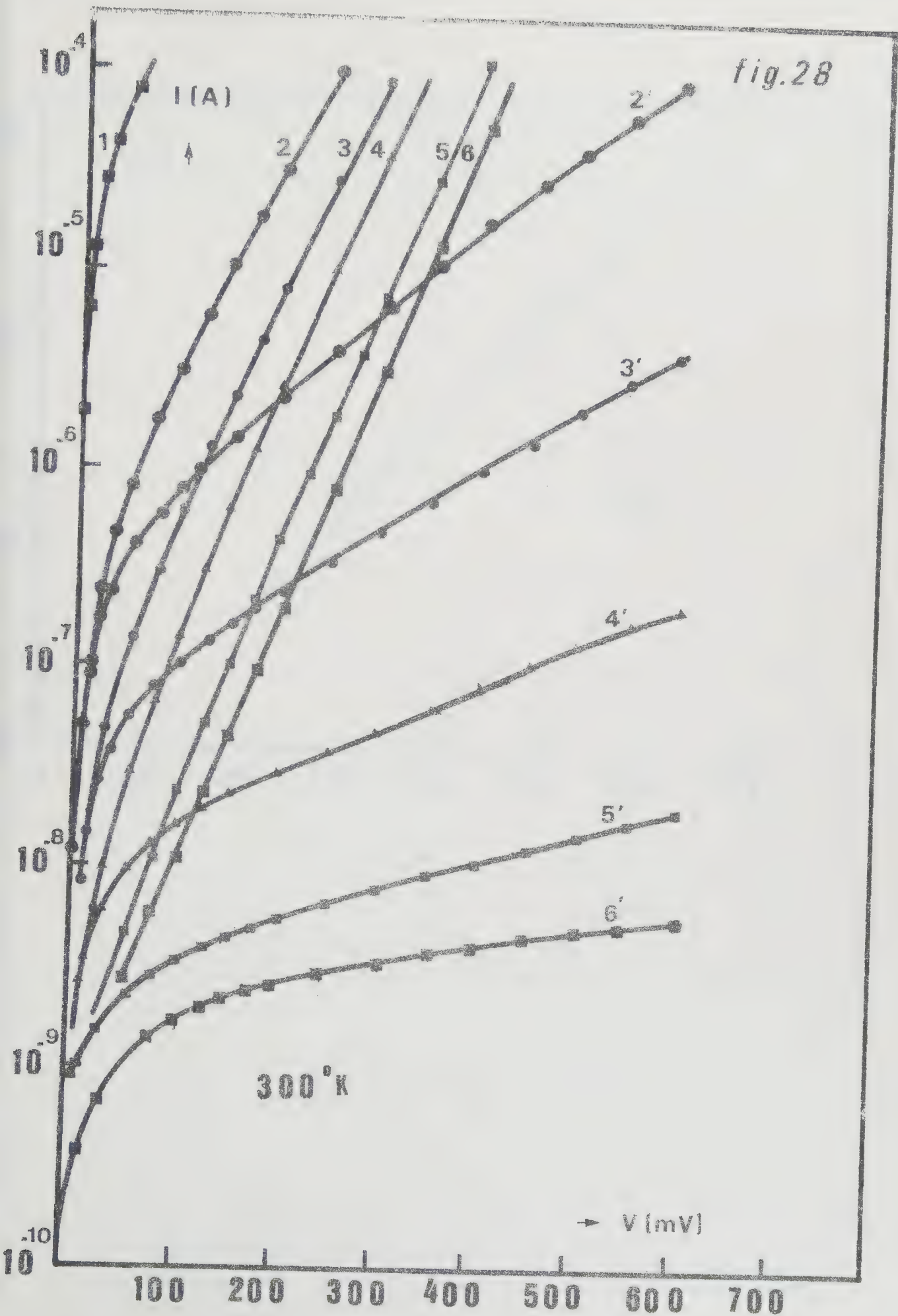
le schéma énergétique ci-contre. X est l'affinité électronique qui est une constante du matériau considéré. Le travail de sortie ψ_2 sera localisé sur le niveau Cu si sa concentration est de loin supérieure à celle des niveaux donneurs. Sinon ψ'_2 sera situé entre ψ_2 et ψ_3 selon l'importance relative des niveaux donneurs et accepteurs. ψ'_2 est par conséquent

fonction de la solubilité du Cu (température de recuit) alors que l'épaisseur y de CdTe (p) dépend de la durée de recuit. Les niveaux énergétiques E_C et E_V ont été tracés horizontaux ce qui est uniquement le cas si la concentration de Cu est la même pour toute valeur de y . En rapprochant les morceaux de CdTe de type p et n une hauteur de barrière égale à $\psi'_2 - \psi_3$ est créée.

Comment intégrer les piles non effluées (type I) dans ce modèle ? Nous admettons qu'il existe un grand nombre de niveaux énergétiques, appelés états de surface et qui sont localisés à la surface du CdTe. Les électrons vont occuper ces états, créant une charge positive de donneurs ionisés dans la couche de semiconducteur proche de la surface. Il existe de cette façon une charge d'espace importante dans le CdTe avant contact avec le Cu_2Te . La hauteur finale de la barrière dépend de la localisation de ces états d'impureté dans la bande interdite du CdTe. D'après nos mesures ($V_D \approx 1,25$ V) les niveaux étaient proches de la bande de valence.

b) Piles effluées non recuites

Pour mieux comprendre les mécanismes d'établissement de la barrière, nous avons diminué les temps de recuit. Les caractéristiques Log I-V observées sont représentées figure 28. Les courbes 1, 2, 3, ... 6 constituent la réponse de la pile sous polarisation directe et 1', 2', 3'...6' sous polarisation inverse. La courbe 1', caractéristique de la pile non recuite, a été tracée figure 29 qui montre le logarithme du courant inverse en fonction de la racine carrée de la tension appliquée. Etant donné la solubilité et la constante de diffusion élevée du Cu dans le CdTe à température ambiante, une barrière existe dans les piles non recuites au moment où nous les obtenons.



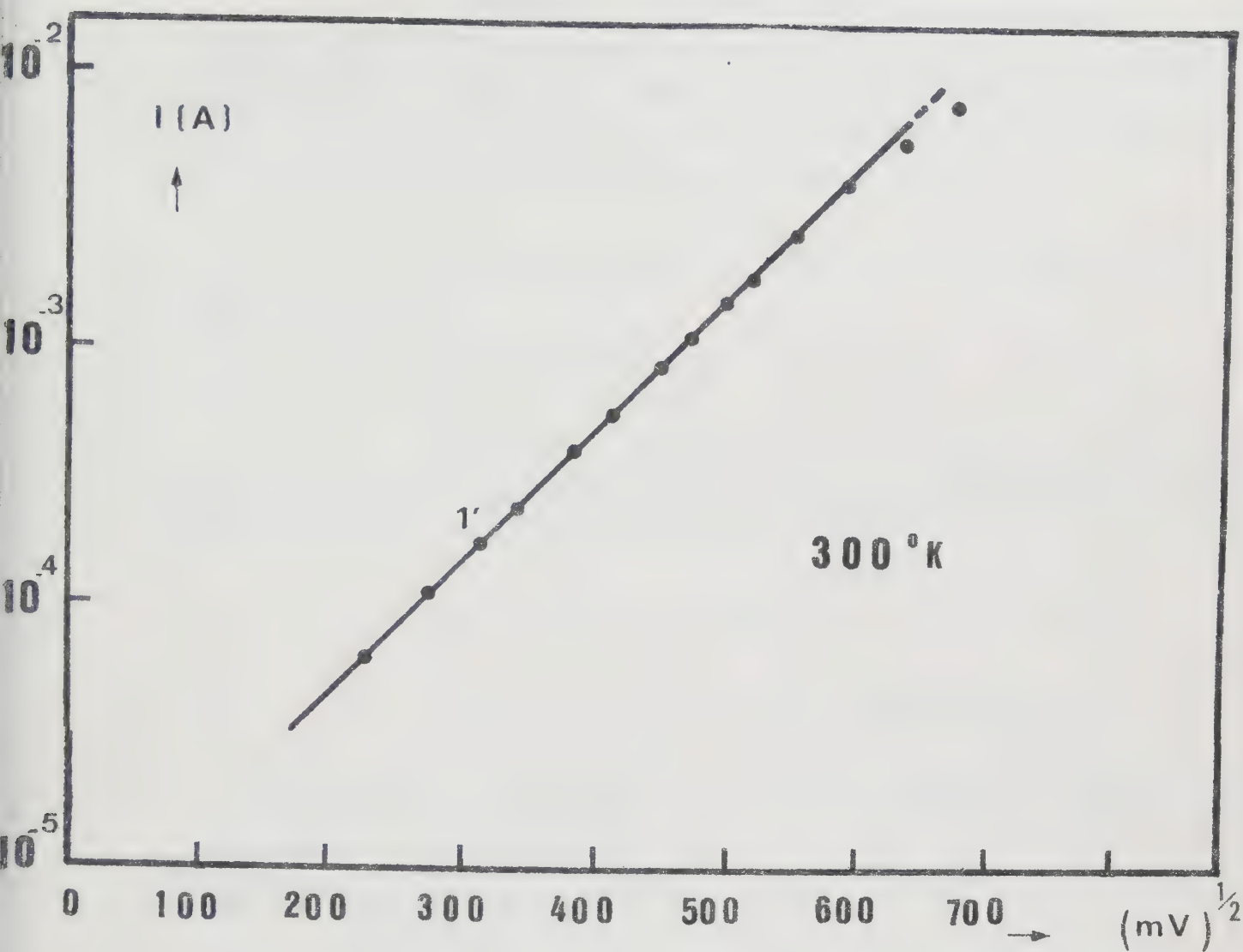


fig. 29

La hauteur ϕ_0 de cette barrière est déterminée par la solubilité du Cu dans le CdTe à température ambiante (10^{16} cm^{-3}) et par le temps de stockage. Comme la concentration en donneurs est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} , le CdTe doit être pratiquement intrinsèque près de l'interface. L'épaisseur de cette zone est imposée par la constante de diffusion du Cu.

Pour des tensions supérieures à quelques kT/q , le courant inverse I_i s'écrit :

$$- I_i = q n \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp - \phi/kT \quad (\text{II}_{29})$$

La hauteur de barrière effective dépend de la tension appliquée, étant donné que la diminution de la hauteur de la barrière $\Delta\phi$ est déterminée par le champ ϵ existant dans la jonction [71].

$$\phi = \phi_0 - \Delta\phi = \phi_0 - \left(\frac{q}{4\pi K_d} \right) \epsilon^{1/2} \quad (\text{II}_{30})$$

L'équation II_{29} se met alors sous la forme

$$\text{Log}(-I_i) = \text{Log} \left[qn \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp - \frac{\phi_0}{kT} \right] + \left[\frac{q}{4\pi K_d} \right]^{1/2} \left[\frac{\epsilon^{1/2}}{kT} \right] \quad (\text{II}_{31})$$

L'équation II_{31} indique qu'en traçant $\text{Log} - I_i$ en fonction de $\epsilon^{1/2}$ on obtient une droite.

Dans notre cas, nous observons une droite en traçant $\text{Log} - I_i$ en fonction de $V^{1/2}$, où V est la tension appliquée (figure 29). A première vue, on pourrait dire que la diminution de la hauteur de la barrière par effet Schottky explique la courbe expérimentale, à condition d'admettre une épaisseur de la barrière indépendante de la tension appliquée. Pourtant le champ ϵ provient de la tension de diffusion et de la tension appliquée.

MULLER et ZULEEG [72] admettent que le champ ϵ appliqué à du CdTe intrinsèque dans un dispositif Al - CdS- CdTe - Au s'écrit

$$\epsilon = \beta V/t \quad (\text{II}_{32})$$

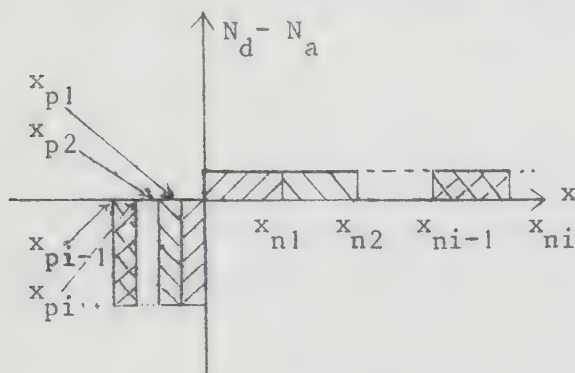
où t est l'épaisseur de la couche de CdTe intrinsèque, V la tension appliquée et β tient compte des conditions non idéales de la force image et du fait que la tension V n'est pas entièrement appliquée à la couche de CdTe.

En extrapolant la droite obtenue (figure 29) vers la tension $V = 0$, nous obtenons un courant de saturation de l'ordre de $\approx 6 \times 10^{-6}$ A. A ce courant correspond par l'intermédiaire de l'équation II₃₁ une hauteur de barrière de $\approx 0,6$ eV

c) Piles effluées partiellement recuites

Dès le premier recuit, la hauteur et l'épaisseur de la barrière augmentent par suite de la solubilité et de la constante de diffusion élevée du Cu à la température du recuit.

Calculons la hauteur de la barrière dans un tel système en adoptant un modèle à jonction abrupte. Ceci peut se justifier par le profil de diffusion abrupte de la composante substitutionnelle de Cu à solubilité élevée. Cette approximation doit être d'autant mieux vérifiée que le recuit a duré moins longtemps.



La charge totale négative par section unité du côté p doit être égale à la charge totale positive par section unité du côté n :

$$N_d x_{ni} = N_a x_{pi} \quad (\text{II}_{33})$$

L'équation de POISSON s'écrit dans le cas d'une approximation abrupte [73].

$$-\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{\rho(x)}{K_S} = \frac{q}{K_S} [p(x) - n(x) + N_d^+(x) - N_a^-(x)]$$

$$\approx \frac{q}{K_S} N_d \quad \text{pour } 0 < x \leq x_{ni}$$

$$\approx -\frac{q}{K_S} N_a \quad -x_{pi} \leq x < 0 \quad (\text{II}_{34})$$

Dans la région de charge d'espace la concentration de trous libres p , aussi bien que celle d'électrons libres est négligée devant celle des centres donneurs et accepteurs ionisés. La concentration de niveaux accepteurs N_a peut être considérée comme étant égale à la concentration de centres Cu.

Le champ électrique ϵ s'obtient en intégrant l'équation

II₃₄ :

$$\epsilon_1(x) = -q \frac{N_a}{K_S} (x + x_{pi}) \quad -x_{pi} \leq x < 0 \quad (II_{35})$$

$$\epsilon_1(x) = q \frac{N_d}{K_S} (x - x_{ni}) \quad 0 < x \leq x_{ni} \quad (II_{36})$$

Le champ est maximum au point $x = 0$ et vaut

$$|\epsilon_{mi}| = q \frac{N_d}{K_S} x_{ni} = q \frac{N_a}{K_S} x_{pi} \quad (II_{37})$$

comme x_{ni} et x_{pi} sont directement proportionnels au temps de recuit, le champ maximum est lui aussi fonction de la durée de recuit.

En intégrant l'équation II₃₄ une deuxième fois nous obtenons la distribution du potentiel $V(x)$:

$$V(x) = \epsilon_{mi} \left(x - \frac{x^2}{2\omega_i} \right) \quad (II_{38})$$

$$\text{où } \omega_i = x_{ni} + x_{pi}$$

Le potentiel de diffusion V_{Di} est égal à la différence entre les potentiels $V(x_{pi})$ et $V(x_{ni})$

$$V_{Di} = \frac{1}{2} \epsilon_{mi} \omega_i = \frac{1}{2} \epsilon_{mi} (x_{pi} + x_{ni}) \quad (II_{39})$$

$$= \frac{1}{2} q \frac{N_a}{K_S} x_{pi} (x_{pi} + x_{ni}) \quad (II_{40})$$

Dans cette équation N_a est imposé par la température de recuit ; N_d est fixé par le dopage de la couche de CdTe au cours de la fabrication. A ce moment x_{pi} est la variable indépendante (durée du recuit) qui impose x_{ni} par l'intermédiaire de II₃₃. Au début du recuit x_{pi} est réduit, il suffit de peu d'électrons pour remplir les niveaux Cu ; x_{ni} est peu important et le champ produit par les niveaux donneurs et accepteurs (équation II₃₇) crée une barrière V_{Di} bien déterminée (équation II₃₉). Ceci est exact aussi longtemps que la pile est peu diffusée.

La valeur limite V_D du potentiel de diffusion est égale à la différence entre les travaux de sortie du CdTe (p) et du CdTe (n). V_D fixe à ce moment l'épaisseur limite ω de la zone de déplétion.

La concentration des niveaux accepteurs étant 10 fois plus élevée que celle des donneurs, nous admettons que $\omega_i \approx x_{ni}$

L'équation II₃₈ devient dans ces conditions :

$$V(x) = q N_d \left[\frac{1}{K_S} \left(x - x_{ni} - \frac{x^2}{2} \right) \right] \quad (\text{II}_{41})$$

A partir des équations II₃₇ et II₃₉ il est possible de déterminer l'épaisseur de la zone de déplétion sous tension V appliquée.

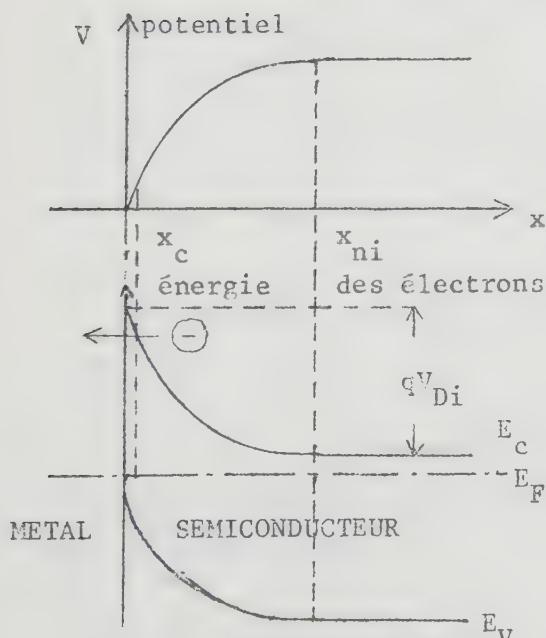
$$x'_{ni}{}^2 = \frac{2 K_S (V_{Di} - V)}{N_d q} \quad (\text{II}_{42})$$

L'épaisseur de la zone de déplétion augmente sous polarisation inverse et diminue sous polarisation directe.

Calculons l'effet tunnel dans un tel système en suivant une approximation proposée par HENISCH^[51]. Il suppose que la barrière est complètement opaque, si son épaisseur pour les électrons est supérieure à une certaine valeur critique x_c et complètement transparente si son épaisseur est plus faible.

La hauteur effective de la barrière est ainsi :

$$q V(x_c) = q V_{Di} - N_d \frac{q}{K_S} \left(x'_{ni} x_c - \frac{1}{2} x_c^2 \right) \quad (\text{II}_{43})$$



L'ordre de grandeur de x_c étant $\approx 10^{-9}$ m, l'équation précédente peut se simplifier et la diminution de la hauteur ΔV vaut :

$$\Delta V = \left[2 N_d (V_{Di} - V) \frac{q}{K_S} \right]^{1/2} x_c \quad (\text{II}_{44})$$

Cette diminution de la hauteur de la barrière entraîne une augmentation du courant qui traverse la diode et l'équation de la caractéristique I-V s'écrit :

$$I = I_{Si} \exp \left[\frac{q}{kT} \left(2 N_d (V_{Di} - V) \frac{q}{K_S} \right)^{1/2} x_c \right] \left[\exp \left(\frac{qV}{AkT} \right) - 1 \right] \quad (\text{II}_{45})$$

Nous nous contenterons de regarder qualitativement quels sont les déplacements des caractéristiques Log I-V en fonction de la durée de recuit imposés par l'équation II₄₅ (voir figure 28).

- courant de saturation.

Lorsque V est supérieur à plusieurs kT/q l'équation II₄₅ se réduit à : $I = I_{Si} \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} (V_{Di} - V) \right]^{1/2} x_c \right\} \exp \frac{qV}{kT}$ (II₄₆)

En extrapolant cette équation vers la tension $V = 0$ et en explicitant I_{Si} :

$$I'_S = q n \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} V_{Di} \right]^{1/2} x_c - V_{Di} \quad (II_{47})$$

Le coefficient de $(V_{Di})^{1/2}$ étant inférieur à 1 le courant de saturation I'_S diminue au cours des recuits par suite de l'augmentation de V_{Di} .

-Pente de la caractéristique en sens inverse.

Sous polarisation inverse, pour des tensions supérieures à quelques kT/q

l'équation II₄₅ se réduit à : $-I = I_{Si} \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} (V_{Di} + V) \right]^{1/2} x_c \right\}$
 $= I_{Si} \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} V_{Di} \left(1 + \frac{V}{V_{Di}} \right) \right]^{1/2} x_c \right\}$ (II₄₈)

Lorsque $V < V_{Di}$ ceci peut s'écrire en première approximation :

$$-I = I_{Si} \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} \frac{V_{Di}}{V_{Di}} \right]^{1/2} \left(1 + \frac{V}{2 V_{Di}} \right) x_c \right\} \quad (II_{49})$$

qui est de la forme $-I = I'_S \exp \alpha V$

$$\text{avec } I'_S = I_{Si} \exp \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} V_{Di} \right]^{1/2} x_c \quad (II_{50})$$

$$\text{et } \alpha = \frac{q}{kT} \left[2 N_d \frac{q}{K_S} \frac{1}{V_{Di}} \right]^{1/2} \frac{x_c}{2} \quad (II_{51})$$

L'équation II₅₀ peut se ramener à l'équation II₄₇ et diminue au cours du recuit par suite de l'augmentation de V_{Di} . Le coefficient α diminue pour la même raison.

- Pente de la caractéristique en sens direct. Cette pente doit peu changer.

En effet, le facteur q/AkT est de l'ordre de 20 et à priori peu sensible aux recuits. Le terme provenant de la diminution de la barrière par effet tunnel est bien sensible aux recuits mais il a un coefficient beaucoup plus faible (voir par exemple équation II₅₁).

En continuant de recuire la pile, l'effet tunnel est de plus en plus éliminé. La barrière devient opaque et les caractéristiques de la pile rejoignent celles discutées au cours des chapitres précédents. Finalement, il y a apparition d'une région p sans charge d'espace : la "dégradation" des piles commence.

4) Discussion et conclusion

Par ce deuxième modèle, nous parvenons à expliquer les résultats expérimentaux de façon qualitative. Il appelle pourtant une importante mise au point. En effet, le premier modèle a été éliminé, parce qu'il aboutissait à une barrière épaisse dès évaporation flash du Cu_2Te . Il était basé sur l'hypothèse que la barrière de diffusion est due à la différence entre les travaux de sortie Ψ du Cu_2Te et du $CdTe$ (n). Le deuxième modèle a pris comme point de départ que Ψ (Cu_2Te) est proche de Ψ ($CdTe$ (n)). Ceci nous a permis d'interpréter les résultats:

- Pour les piles stockées, non recuites, il y a passage d'un courant important, susceptible d'être attribué à une réduction de la barrière (peu élevée) par effet Schottky.

- Pour les piles partiellement recuites, il semble que l'effet tunnel est prépondérant. Cet effet est éliminé au fur et à mesure que le Cu diffuse.

La concentration et la localisation énergétique des niveaux Cu permettent de prédire la hauteur de barrière effectivement obtenue. Il faut par conséquent que le Cu_2Te fasse un contact ohmique sur le $CdTe$ (p). Sinon il y aurait création d'une zone d'accumulation dans le $CdTe$ (p). Une conséquence de ce deuxième modèle est que Ψ (Cu_2Te) doit être égal à Ψ ($CdTe$ (p)) et Ψ ($CdTe$ (n)) ce qui est manifestement impossible. Les observations ne peuvent pas s'interpréter par les travaux de sortie seuls, sans avoir recours aux états d'interface.

Des expériences de CUSANO^[16] sur des monocristaux de CdTe (p) ont montré que le Cu_2Te a un travail de sortie supérieur à celui de Au pourtant déjà élevé. Il observe sur des dispositifs Cu_2Te -CdTe (p) des tensions en circuit ouvert très faibles (30 mV). Par contre, en réalisant des couches de Cu_2Te sur des cristaux (n) les tensions mesurées sont proches de celles de nos piles diffusées. Il s'ensuit que ψ (Cu_2Te) est proche de $\psi(\text{CdTe (p)})$.

L'effluvage réalisé par la R.T.C. semble avoir deux effets :

- il nettoie la surface d'atomes et de molécules étrangers adsorbés (K_2O , O_2 , $\text{O} \dots$). Ces corps étrangers formaient sur les piles de type I une couche dipolaire diminuant ainsi le travail de sortie des électrons. D'où une barrière anormalement élevée ($\approx 1,25$ V). Ces impuretés, qui devaient former des centres complexes à l'interface CdTe- Cu_2Te , étaient responsables d'une dégradation rapide des performances de la pile.

- il détruit en partie la structure cristalline de la couche superficielle exposée au bombardement ionique. Il y a formation d'autres états à l'interface qui doivent avoir des niveaux énergétiques près de la bande de conduction (par exemple Cd interstitiel). Les centres sont ionisés et créent une zone d'accumulation près de l'interface dans la bande de conduction. En déposant sur le CdTe (n) le Cu_2Te , dont le travail de sortie est supérieur au sien, une partie de ces électrons s'écoulent dans le Cu_2Te . Le résultat est un contact ohmique ou une faible barrière selon l'état d'effluvage. Ce n'est qu'en diffusant des états accepteurs de Cu qu'une zone de déplétion peut se créer. Une certaine recristallisation de l'interface Cu_2Te -CdTe n'est pas exclue au cours des recuits.

Cette interface est de nature complexe. WOODBURY et AVEN^[17] ont stocké sous vide à 100°C un cristal de CdTe recouvert de Cu_2Te . Ils ont enlevé ce qui restait du film de Cu_2Te par un rinçage dans KCN. Des clichés de diffraction électronique ont montré l'apparition d'une phase nouvelle qui ne pouvait être reliée à aucun composé connu employant Cu, Cd ou Te. Les auteurs ont pensé à un composé I-II-VI du genre $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{Cd}$. Bien qu'on ne stocke pas nos piles si longtemps à température élevée, ceci montre à quel point les problèmes d'interface Cu_2Te -CdTe sont complexes.

En plus, le Cu_{2-x}Te est un matériau très mal connu. Par analogie avec le Cu_{2-x}S on peut s'attendre à des changements de phase du Cu_{2-x}Te à température élevée avec formation de Cu libre^[14]. Ces changements de

phase n'entraînent pas seulement des variations de résistivité et de transparence de la couche de Cu_{2-x}Te , mais en plus le Cu libre diffuse dans la pile provoquant d'abord l'établissement de la barrière (au cours des recuits) et ensuite une dégradation rapide de la pile (au cours de son utilisation à 60°C).

Ayant résolu les problèmes de dégradation de la pile par diffusion de Cu dans CdTe (WOODBURY et AVEN ont observé que le Cu diffuse moins rapidement dans les cristaux de CdTe dopés que dans ceux qui ne sont pas dopés), il faudra s'attaquer aux problèmes posés par la décomposition du Cu_{2-x}Te .

Sur des piles CdS- Cu_2S on a observé une dégradation sous éclairage, lorsqu'elles se trouvent en circuit ouvert. La tension V_{co} diminue et la caractéristique I-V se déforme entraînant une diminution du "fill-factor". Une récupération presque totale de la pile est observée en la mettant en court-circuit, qu'elle soit éclairée ou non. Cette dégradation partiellement réversible, a été reliée à une décomposition du Cu_{2-x}S ⁽¹²⁾.

Nous avons fait des expériences analogues dans notre laboratoire sur des piles au CdTe. Un éclairage prolongé en circuit ouvert sous lumière blanche (lampe quartz-iode, $\approx 30 \text{ mW/cm}^2$) provoque un déplacement des caractéristiques inverses Log I-V vers les courants élevés. Une récupération très lente est observée. N'ayant pas à notre disposition, pour le moment, un support refroidi par eau, nous n'avons pas pu faire d'expériences employant des intensités d'éclairage correspondant à 100 mW/cm^2 . Ce point reste à approfondir. Mais il est probable que cette dégradation n'est pas aussi critique que pour les piles au CdS, le Cu_2Te ayant un rôle moins actif que le Cu_2S .

Que dire de la méthode d'effluvage employée par la R.T.C. ? Il semble que le traitement ionique détruit la surface de CdTe et empêche une diffusion rapide de Cu entre les cristallites. Il y a création d'une interface mal définie, qui, tout en réussissant à retarder la diffusion de Cu, ne résoud nullement les problèmes de stabilité des piles à long terme à température élevée. Notons que récemment des piles au CdTe ont accusé après 200 heures à 60°C sous le simulateur X 25 une dégradation de 20 %. Les piles étaient chargées sur résistance. L'avenir s'annonce difficile pour les piles Cu_2Te -CdTe.

III - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES PILES AU CdS.

La pile au "CdS" est actuellement la pile en couche mince la plus évoluée du point de vue technologique. Le progrès du rendement a été largement empirique et reflète le manque de compréhension du mécanisme de fonctionnement de ces piles. Le nombre de théories en compétition pour tenter d'expliquer l'origine de l'effet photovoltaïque dans les cellules au CdS témoigne de la difficulté d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Une étude critique de ces modèles a été faite par VAN AERSCHOT et Coll.^[75]. Récemment, GILL et BUBE^[76] puis LINDMAYER et REVESZ^[77] ont tenté d'expliquer le mécanisme de fonctionnement de ces piles. Les observations expérimentales que doit pouvoir expliquer tout modèle satisfaisant de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ sont notamment :

- réponse importante dans la partie rouge du spectre.
- après recuit, perte de la réponse dans le rouge.
- rétablissement de la réponse dans le rouge par un éclaircissement secondaire.
- réponse transitoire sous éclaircissement très lente.
- courant direct plus important sous éclaircissement qu'à l'obscurité. Pourtant, nous verrons que certains de ces effets, observés sur les piles américaines de la Clevite, n'existent pas sur les piles S.A.T. à rendement élevé.

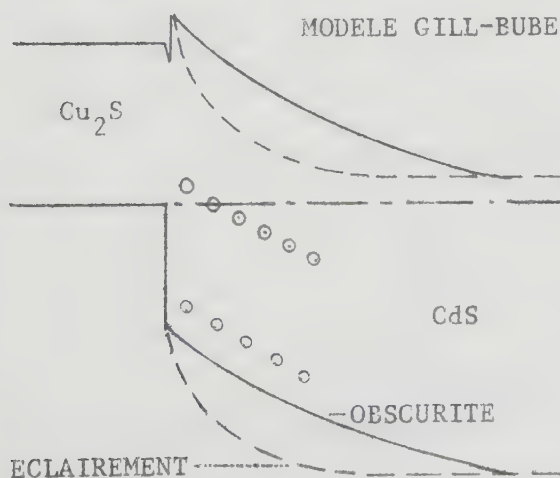
Il est généralement admis que l'absorption des photons et la création des paires électron-trou s'effectue essentiellement dans le Cu_2S . Ceci explique l'existence d'une réponse photovoltaïque s'étendant dans l'infrarouge, avec une limite spectrale voisine de $1\ \mu\text{m}$. Il serait donc plus logique de parler d'une pile au Cu_2S . La couche de Cu_2S est relativement mince ($\approx 1\ \mu\text{m}$) et elle est de type p, à concentration de porteurs élevée. Des mesures d'absorption montrent que c'est un matériau à gap indirect [$E_g \approx 1,2\ \text{eV}$] et que le coefficient d'absorption augmente lentement en fonction de l'énergie^[78]. Cette propriété, combinée à la minceur de la couche de Cu_2S permet à quelques photons de pénétrer dans la couche de CdS. Ce fait est à la base des 2 modèles de fonctionnement auxquels nous nous référerons par la suite^{[76][78]}. Le Cu_2S semble aussi être responsable de certains phénomènes d'instabilité observés en éclairant la pile en circuit ouvert^[13].

A) CARACTERISTIQUES GENERALES DES PILES S.A.T.

Les résultats présentés sur les 7 premières figures ont été observés sur une pile $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ enrobée avec de l'Aclar. La pile ayant une surface de 4 cm^2 est représentative de la production standard de la S.A.T.. Le rendement était 6,5 %, V_{co} était 455 mV et I_{cc} valait 118 mA sous un éclairement correspondant à 140 mW/cm^2 (23°C). Des morceaux de 1 cm^2 ont été découpés dans cette pile et montés dans une enceinte à vide (pression proche de 10^{-5} Torr). Un éclairement de toute la surface a été assuré.

La figure 30 montre les caractéristique I-V à l'obscurité et sous éclairement. L'intensité produite par une lampe quartz-iode était faible. Les courbes, relatives à la température ambiante, ne se croisent pas comme c'est le cas des piles Clevite. SHIOZAWA [78] admet que le Cu_2S fait un contact ohmique sur du CdS rendu intrinsèque par la diffusion de Cu au cours du recuit. Ces niveaux Cu sont localisés à 1,4 eV de la bande de conduction du CdS. Notons que le recuit est nécessaire pour obtenir de bonnes caractéristiques électriques de la pile.

Il diminue en particulier les pertes provenant d'une faible résistance shunt. Ce recuit se fait pourtant au détriment des propriétés photovoltaïques. Cette couche de CdS intrinsèque est isolante à l'obscurité mais devient conductrice lorsqu'elle est éclairée à travers le Cu_2S . Cette hypothèse a été souvent critiquée : aux courants directs élevés, les caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairement sont pratiquement parallèles, ce qui indique des résistances série proches. BUBE [76] admet l'existence d'un



pic dans la bande de conduction à l'interface $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$. Ce pic résulterait de la différence entre les affinités électroniques des deux matériaux ou de la présence d'états d'interface. L'épaisseur de ce pic est modulée par des centres d'impureté profonds, localisés dans la zone de déplétion du CdS et dont l'occupation est contrôlée par la lumière. A l'obscurité la présence d'impureté acceptrices élargit la

zone de déplétion, de sorte que l'effet tunnel à travers le pic de la bande de conduction se trouve réduit dans de larges proportions.

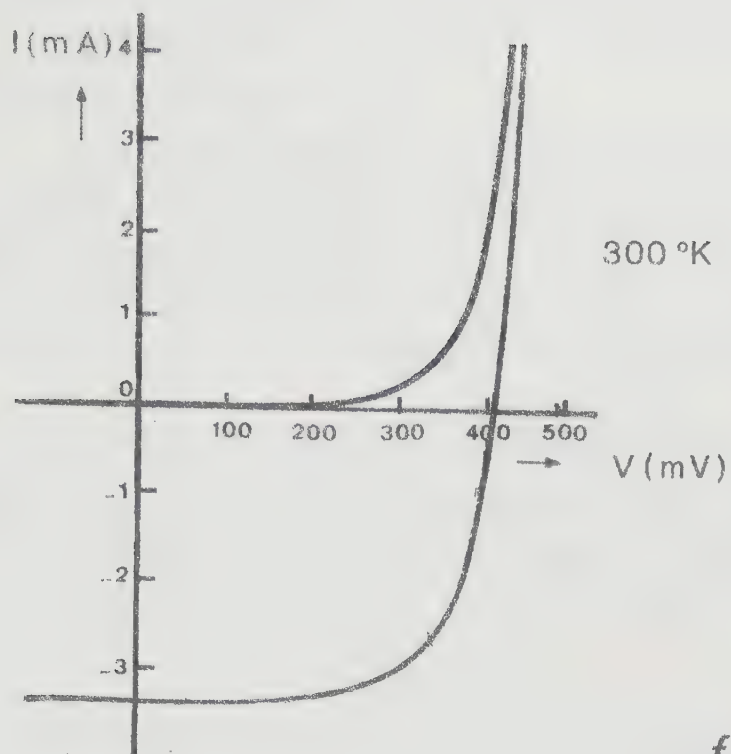


fig. 30

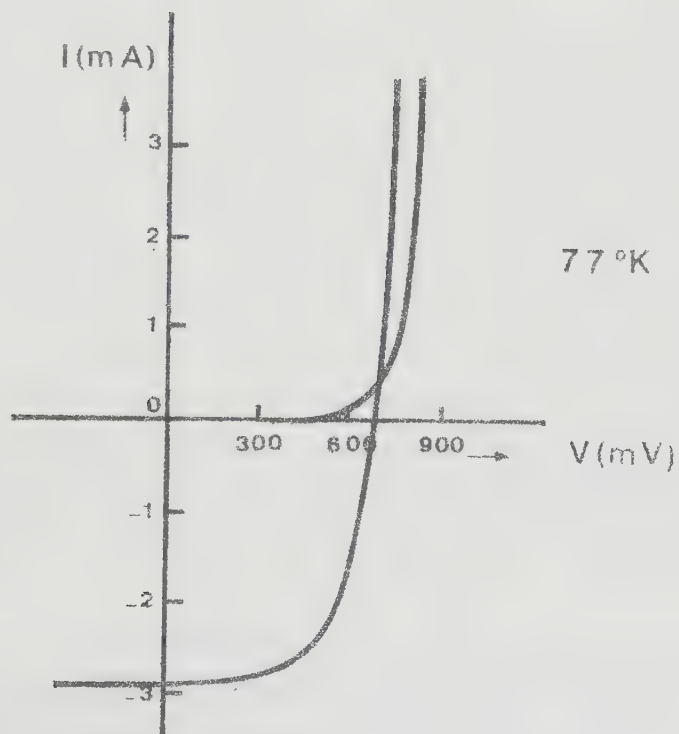


fig. 31

L'éclairement de la jonction par des photons énergétiques excite les électrons de ces niveaux à la bande de conduction, diminue l'épaisseur de la zone de déplétion et augmente la transparence du pic.

La figure 31 présente les mêmes caractéristiques I-V à la température de l'azote liquide. Il n'est pas exclu que le croisement des courbes provienne du mécanisme exposé par BUBE. Même après recuit, le pic des piles fabriquées par la S.A.T. est tellement mince qu'il passe inaperçu. Le refroidissement provoque un élargissement de la zone de déplétion ainsi que du pic.

La figure 32 représente les caractéristiques précédentes en échelle semilogarithmique. Les caractères frappants sont les coudes des courbes ainsi que les faibles facteurs de redressement. La résistance shunt, liée aux joints intergrain, est faible. Aux tensions élevées ($V > 300$ mV) le facteur de qualité A vaut 1,7 ($T = 300^\circ\text{K}$).

La figure 33 montre la variation du courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert en fonction de la température. En extrapolant la partie linéaire de la courbe V_{co} en fonction de T jusqu'à zéro degré Kelvin et en appliquant le même raisonnement que pour les piles au CdTe, une hauteur de barrière V_D légèrement inférieure à 1 V est obtenue pour le contact CdS- Cu_2S . Cette valeur de V_D , qui change peu d'une pile à l'autre, peut être comparée à celle déterminée par BUBE grâce à des mesures de capacité. Le courant de court-circuit varie peu dans la plage de température considérée. La légère augmentation de I_{cc} reflète juste la diminution du gap du Cu_2S lorsque la température augmente. La réponse spectrale de I_{cc} et de V_{co} est représentée sur la figure 34 à la température ambiante et à celle de l'azote liquide. Le point le plus frappant est l'absence de pic dans les courbes. Le spectre énergétique (maximum d'émission vers $1 \mu\text{m}$) de la lampe quartz-iode n'ayant pas été corrigé, la réponse de la pile est plus élevée dans la partie bleue du spectre. La chute de la réponse vers les courtes longueurs d'ondes est surtout conditionnée par une absorption croissante de l'aclar. La lampe utilisée et la mauvaise collection des porteurs créés près de la surface du Cu_2S interviennent à un degré plus faible, (voir figures 37 et 38).

Vers $5000 \text{ \AA}$ (front d'absorption du CdS) toutes les courbes présentent un point d'inflexion. La chute de la réponse vers les longueurs d'onde élevées est moins raide que celle observée sur les piles au CdTe, le Cu_2S étant un semiconducteur à bande interdite indirecte.

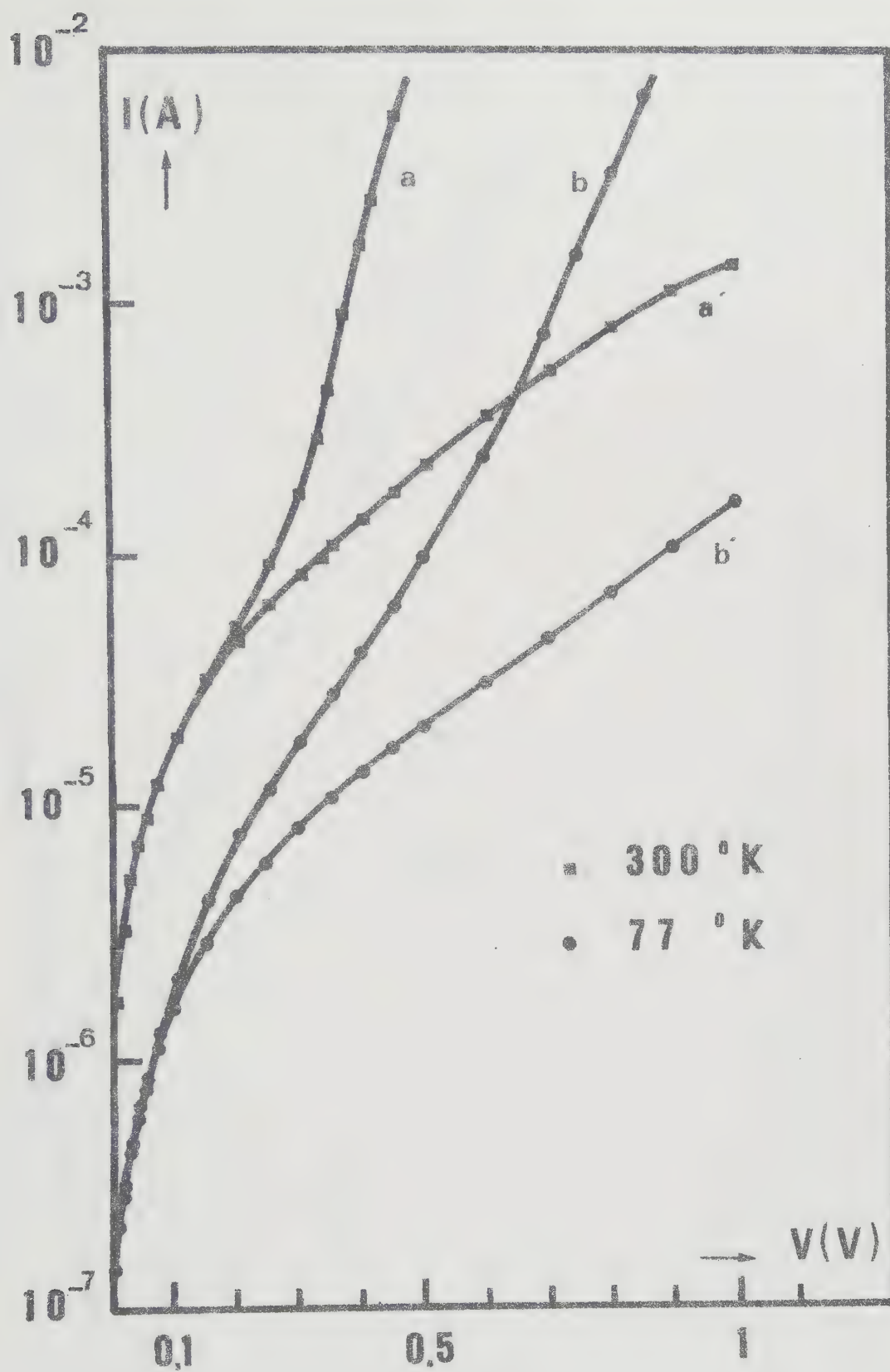


fig.32

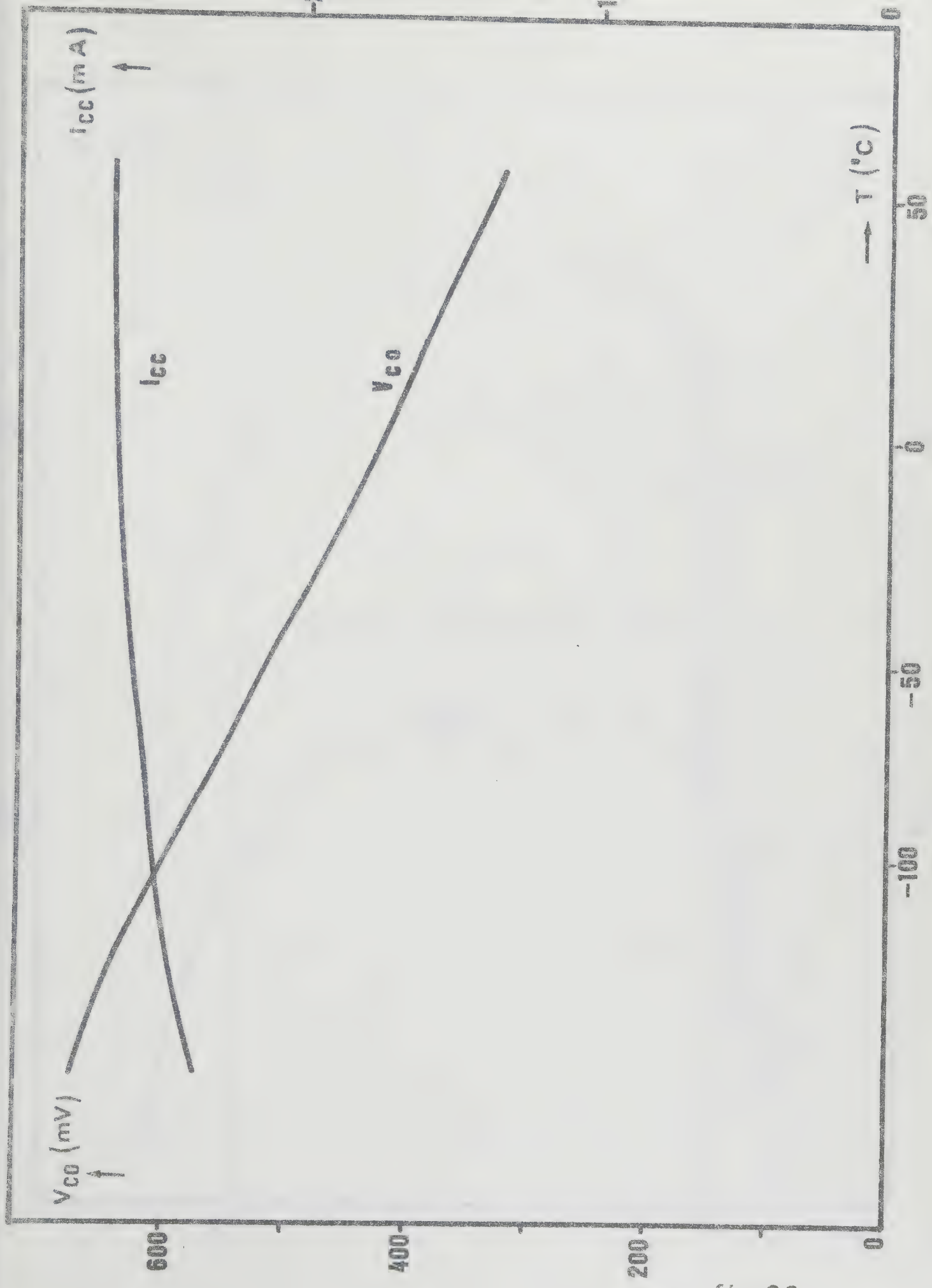


fig.33

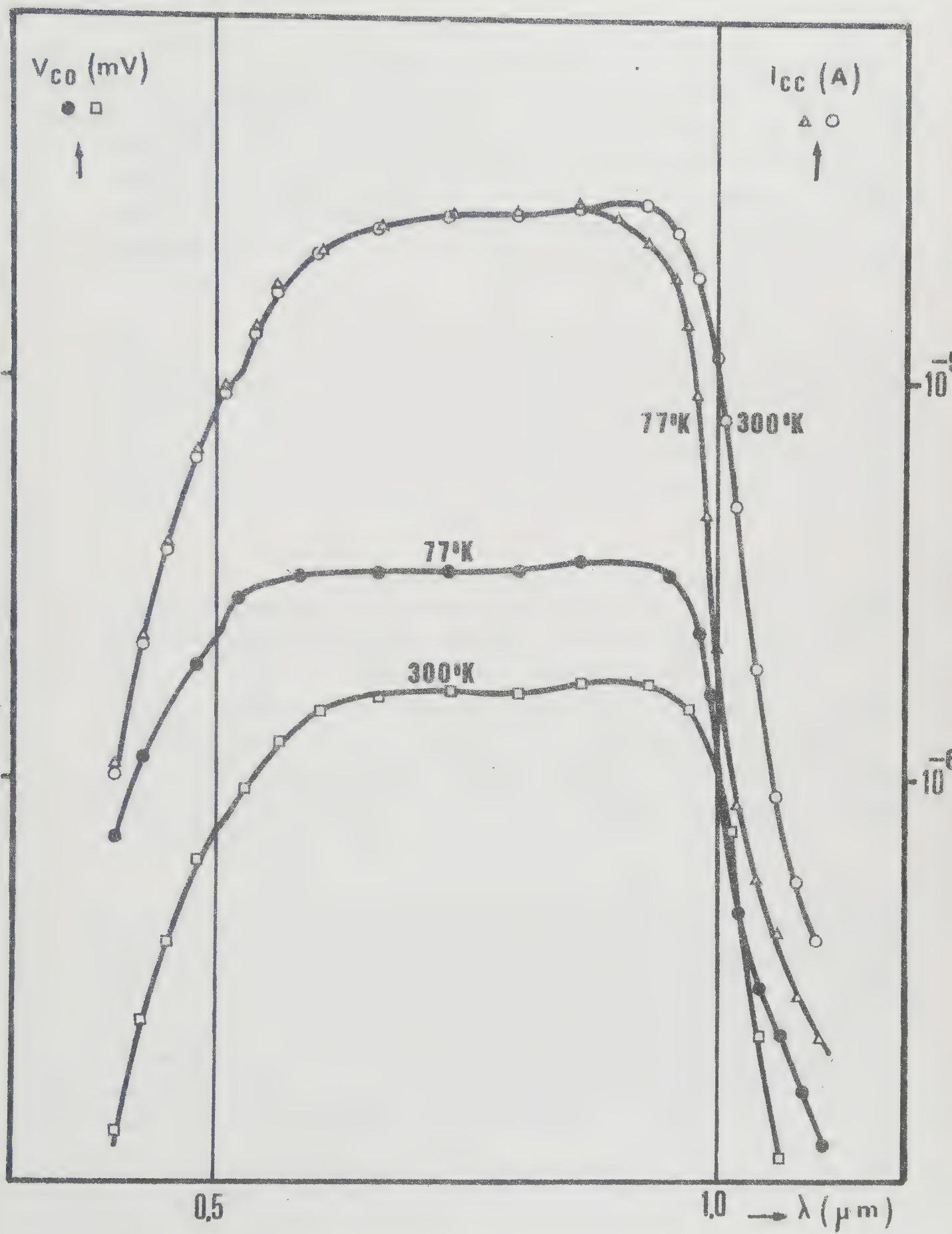


fig.34

Les piles S.A.T. ne présentent pas les effets observés sur les piles Clevite. Après le recuit la réponse spectrale des piles Clevite est changée par une source lumineuse secondaire. En particulier, un éclairage continu de la pile avec de la lumière bleue augmente fortement sa réponse dans le rouge. La réponse spectrale obtenue en augmentant la longueur d'onde est différente de celle obtenue en la diminuant. Ces phénomènes sont expliqués par le comportement de la couche photoconductrice créée par diffusion de Cu dans le CdS.

La lumière bleue ou verte diminue la résistance série de la pile par son action sur la couche photorésistante voisine de la jonction. Cette réduction persiste pendant une dizaine de minutes après coupure de la lumière [79]. BUBE admet que la persistance prolongée des effets d'un éclairage secondaire provient de ce que les centres d'impureté se trouvent à 1,1 eV au-dessus de la bande de valence. Le vidage thermique des trous à température ambiante est ainsi extrêmement lent [76].

La variation du front d'absorption des piles S.A.T. en fonction de la température a été étudiée plus en détail sur la figure 35. Dans le domaine de température étudié, une diminution de la bande interdite de $2,56 \times 10^{-4}$ eV/°K est déduite par cette méthode. Cette valeur peut se comparer à celle obtenue en faisant des mesures d'absorption optique sur des cristaux de Cu_2S à 80°K et à 300°K ($2,27 \times 10^{-4}$ eV/°K) [80]. D'un autre côté, la variation de la bande interdite du CdS est $5,2 \times 10^{-4}$ eV/°K et on s'attendrait à une valeur de $2,6 \times 10^{-4}$ eV/°K pour des transitions se faisant en deux étapes dans le CdS.

Une preuve directe de l'importance du CdS pour les caractéristiques de la pile est montrée sur la figure 36. La tension en circuit ouvert, provoquée par un éclairage infrarouge constant (lampe quartz-iode et filtre RG8), est diminuée lorsqu'on éclaire simultanément la pile avec de la lumière bleue correspondant au front d'absorption du CdS. Cet effet est observé à la température d'ébullition de l'azote liquide ; il n'existe pas à température ambiante. Des effets similaires ont été décrits dans la littérature pour des dispositifs CdS-Au [81] [82].

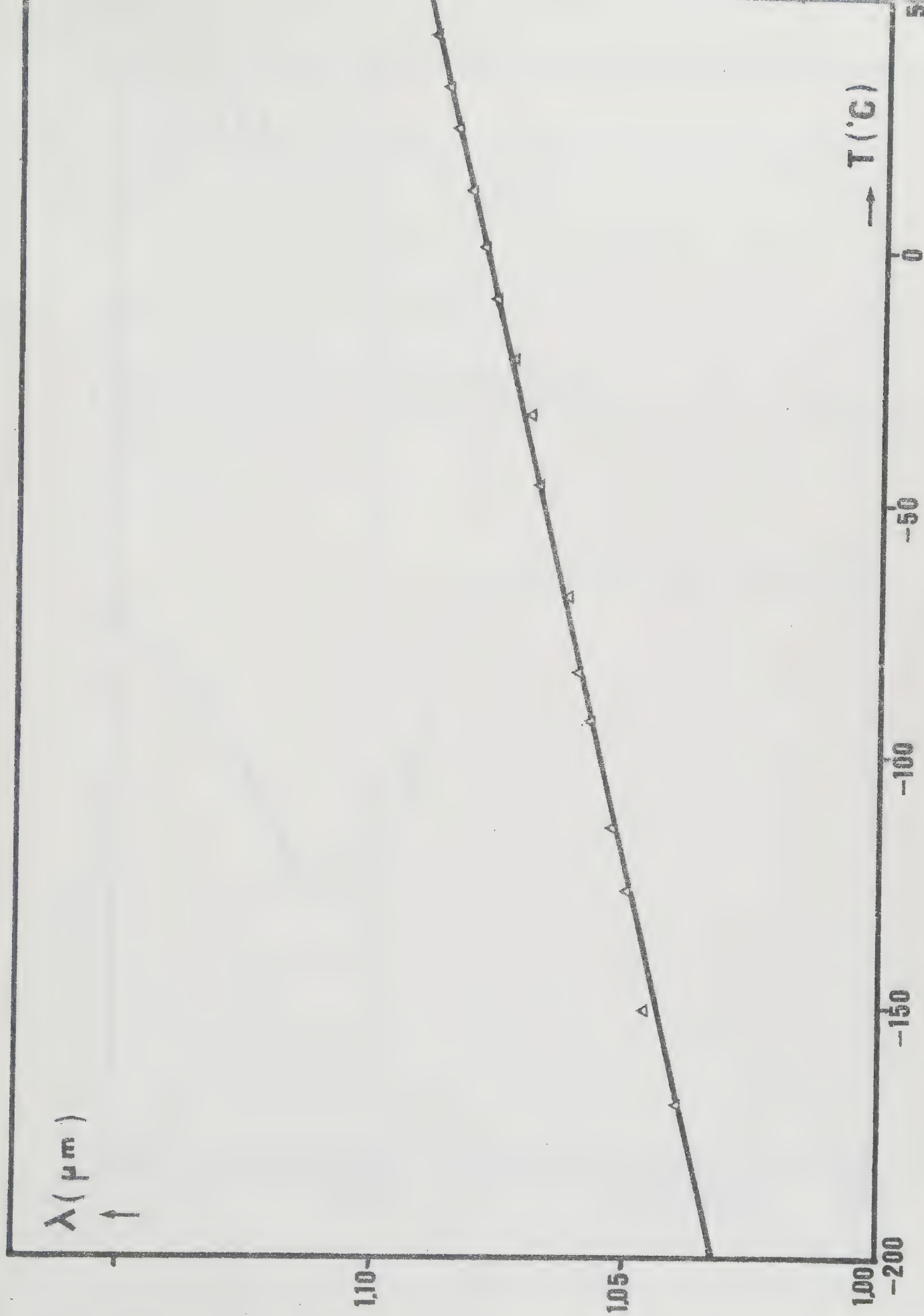


fig.35

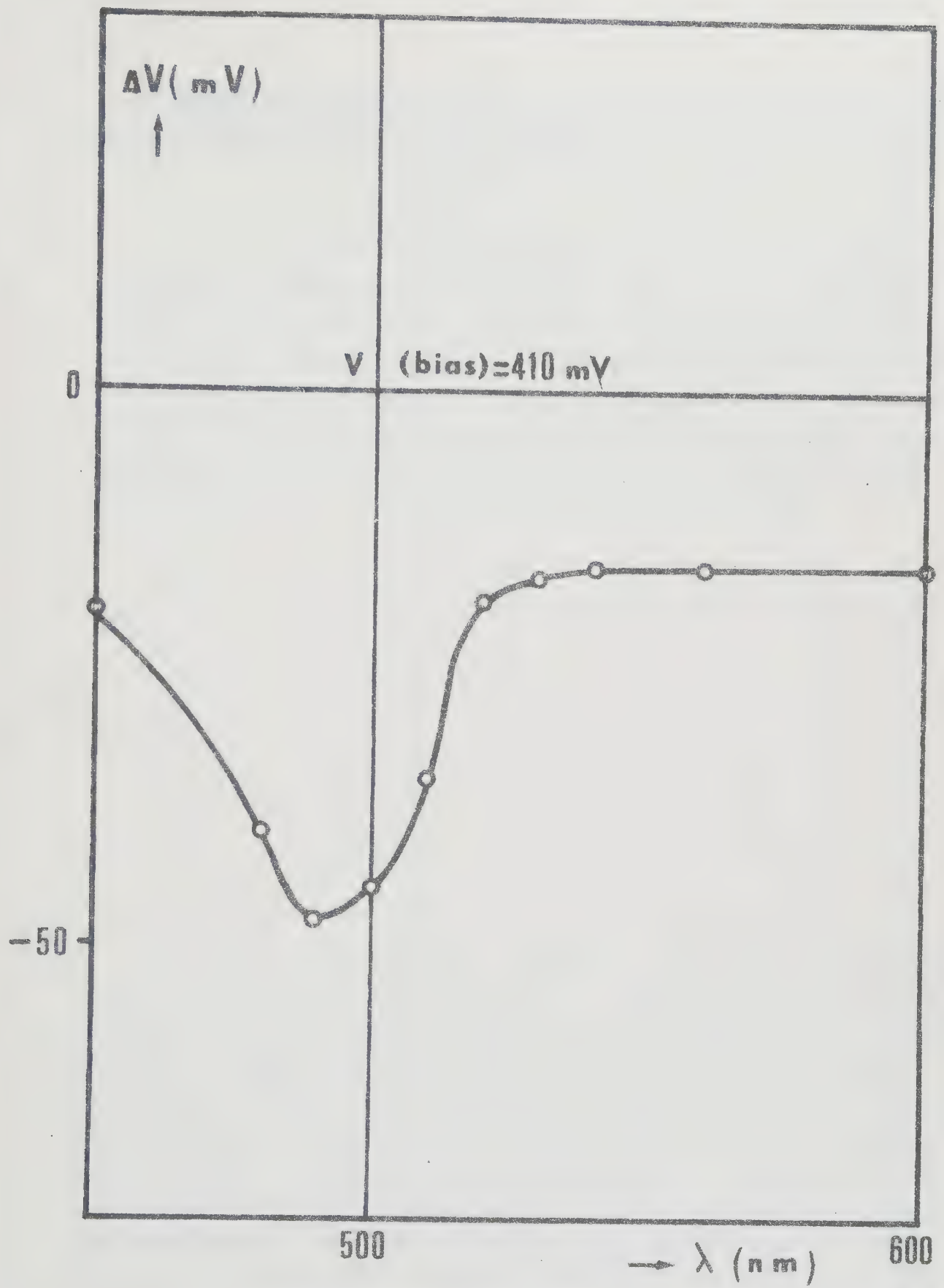


fig.36

B) INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU Cu_2S SUR LA RÉPONSE DE LA PILE ÉCLAIRÉE PAR DE LA LUMIÈRE VISIBLE ET ULTRA-VIOLETTE

Des couches de CdS réalisées par le procédé standard de la S.A.T. ont été trempées des temps différents dans la solution d'ions cuivreux. De cette manière des piles dont l'épaisseur de Cu_2S variait sur plus de deux décades ont été obtenues. Le recuit n'influençant pas l'allure générale des caractéristiques, des piles fraîchement préparées, non enrobées et non recuites ont été étudiées. La grille collectrice supérieure a été appliquée par pression sur le Cu_2S . Les mesures ont été faites sous un vide primaire. Les piles d'une surface de 4 cm^2 avaient les caractéristiques suivantes :

	V_{co} (mV)	I_{cc} (mA)	η (%)
12 D	460	16	1,3
4 E	450	38	2,8
10 F	440	35	2,5
3 H	430	68	4,4
1 B	420	59	4,2
1 A	420	61	4,4
10 E	410	65	4,2

La pile 12 D a l'épaisseur de Cu_2S la plus faible, la pile 10 E la plus élevée. La figure 37 présente la réponse spectrale de la tension en circuit ouvert, la figure 38 celle du courant de court-circuit à température ambiante. On constate que même pour des épaisseurs de Cu_2S très faibles (pile 12 D) la réponse dans l'infrarouge est importante. C'est sur cette pile que l'influence du CdS est la plus marquée. Le gap du CdS n'a pratiquement pas d'effet sur l'allure générale des courbes. Ceci est seulement vrai pour une technique de fabrication avancée. Une forte influence du CdS est observée sur des piles S.A.T. de rendement médiocre. Dans la littérature on trouve pareillement une réponse plus marquée du CdS ^{[83]/[84]}. Remarquons que par suite de l'absence de l'enrobage en aclar, la chute de la réponse est moins rapide vers les courtes longueurs d'onde que sur la figure 34.

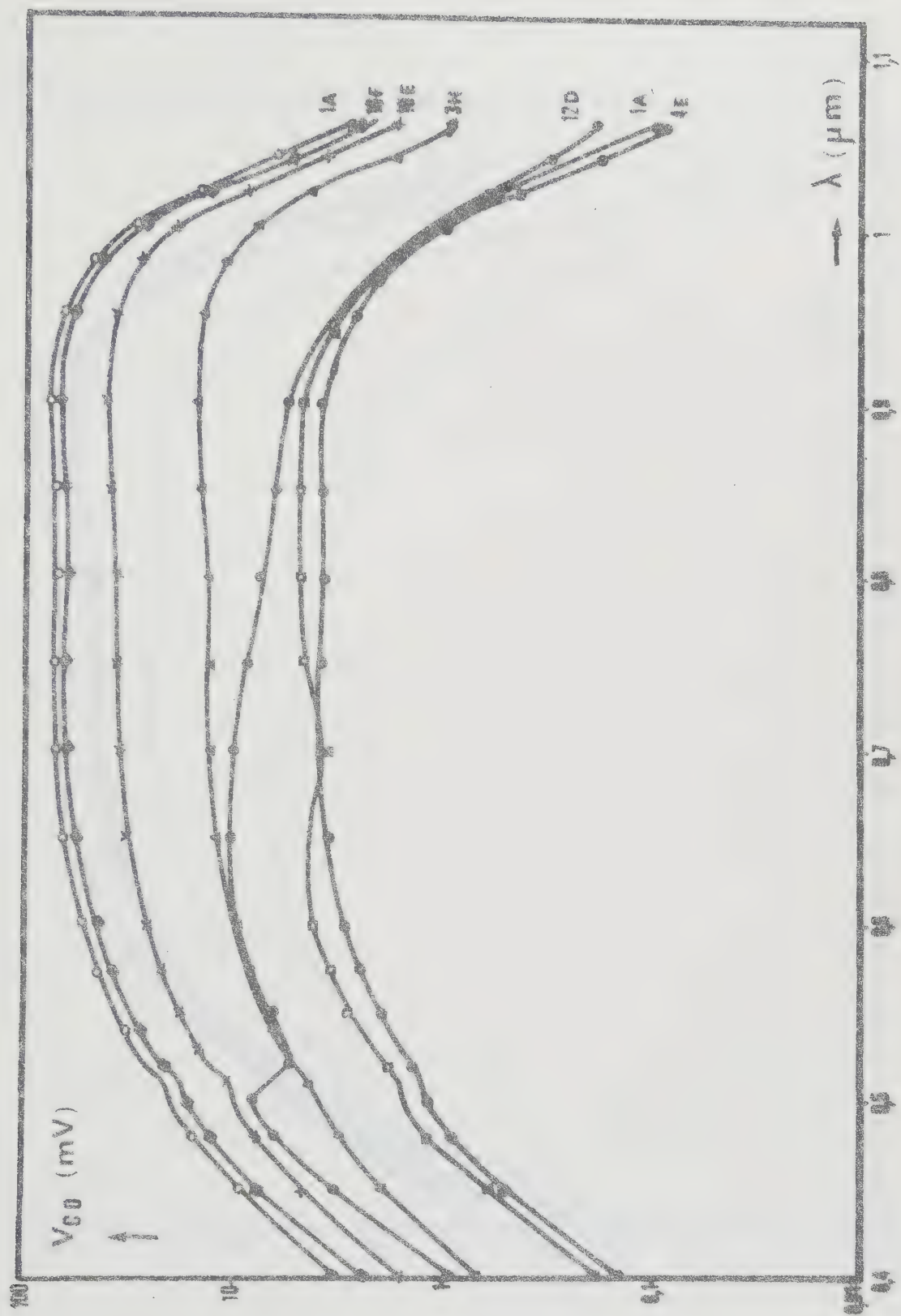


fig.37

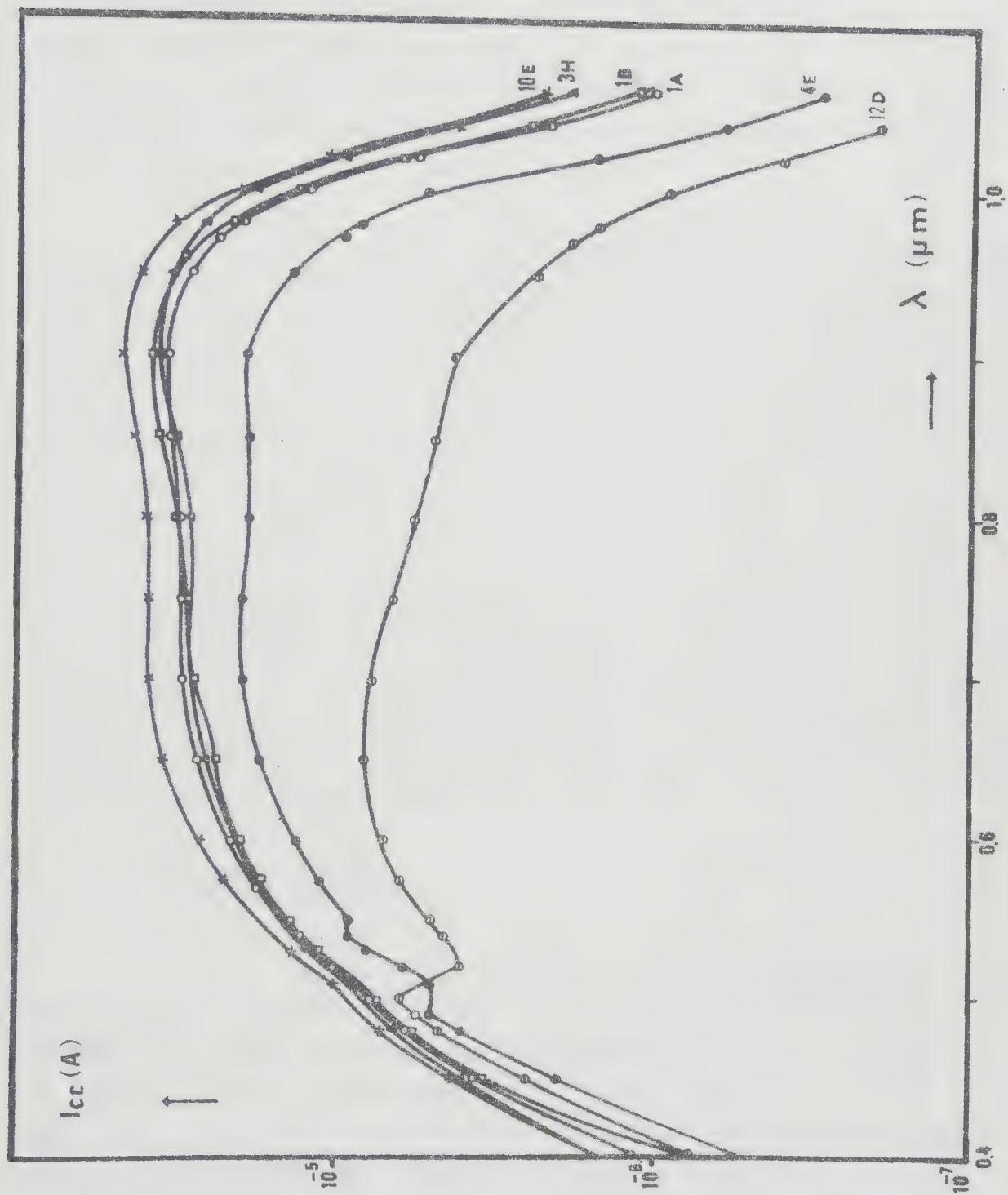


fig.38

L'importance de l'épaisseur du Cu_2S pour le courant I_{cc} ressort bien de là figuré 38. Dans la partie rouge du spectre, étant donné le faible coefficient d'absorption du Cu_2S pour ces longueurs d'onde, plus la couche est épaisse, plus le courant I_{cc} est important. Dans la partie bleue du spectre, les courbes se regroupent ; le coefficient d'absorption α est élevé ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$) et les photons sont pratiquement absorbés à la surface de la pile.

Sur la figure 37 la tension en circuit ouvert est portée en fonction de l'épaisseur du Cu_2S pour des longueurs d'onde correspondant à 380, 320 et 260 nm. L'épaisseur du Cu_2S a été portée en échelle logarithmique. Le fait le plus intéressant est la diminution de V_{co} pour des couches de Cu_2S épaisses. En admettant l'absorption complète de la lumière à la surface libre du Cu_2S , suivie d'une diffusion dans le CdS des photoélectrons créés dans le Cu_2S , la diminution observée peut s'expliquer par l'influence de la longueur de diffusion L des électrons dans le Cu_2S . Dans ces conditions, L devrait être proche de l'épaisseur du Cu_2S au maximum de la courbe. Cette épaisseur, déterminée par analyse chimique, vaut $2,7 \mu\text{m}$. En prenant $L = 2,7 \mu\text{m}$ et une mobilité de $25 \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ ^[85], on trouve une durée de vie des électrons dans le Cu_2S de 10^{-7} sec. GILL et BUBE ^[86] ont déterminé sur leur Cu_2S des longueurs de diffusion comprises entre $0,1$ et $0,4 \mu\text{m}$ en déplaçant un faisceau lumineux de $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre le long d'un dispositif CdS- Cu_2S et en mesurant la collection des porteurs créés.

C) EXPERIENCES DE RECUIT

La pile 10 E a été recuite sous vide à différentes températures. Après chaque étape de recuit, elle a été ramenée à la température ambiante et sa réponse sous éclairage monochromatique a été mesurée (figure 40). Le recuit se faisait successivement à 100°C (0,a), 120°C (a,b), 125°C (b,c) puis 140°C (c,40) (voir figure 40). Le fait le plus marquant est qu'après chaque augmentation de la température de recuit, la tension V_{co} ainsi que le courant I_{cc} augmentent d'abord, passent par un maximum, puis diminuent de nouveau. Nous avons observé des phénomènes semblables sur les piles Cu_2Te -CdTe. Une augmentation de la température provoque celle de la solubilité du Cu dans le CdTe (CdS). Dans un premier temps la concentration en Cu dans le CdTe (CdS) près de l'interface est augmentée. Ceci améliore le profil énergétique de la barrière. En continuant le recuit, le Cu diffuse vers l'intérieur du CdTe.

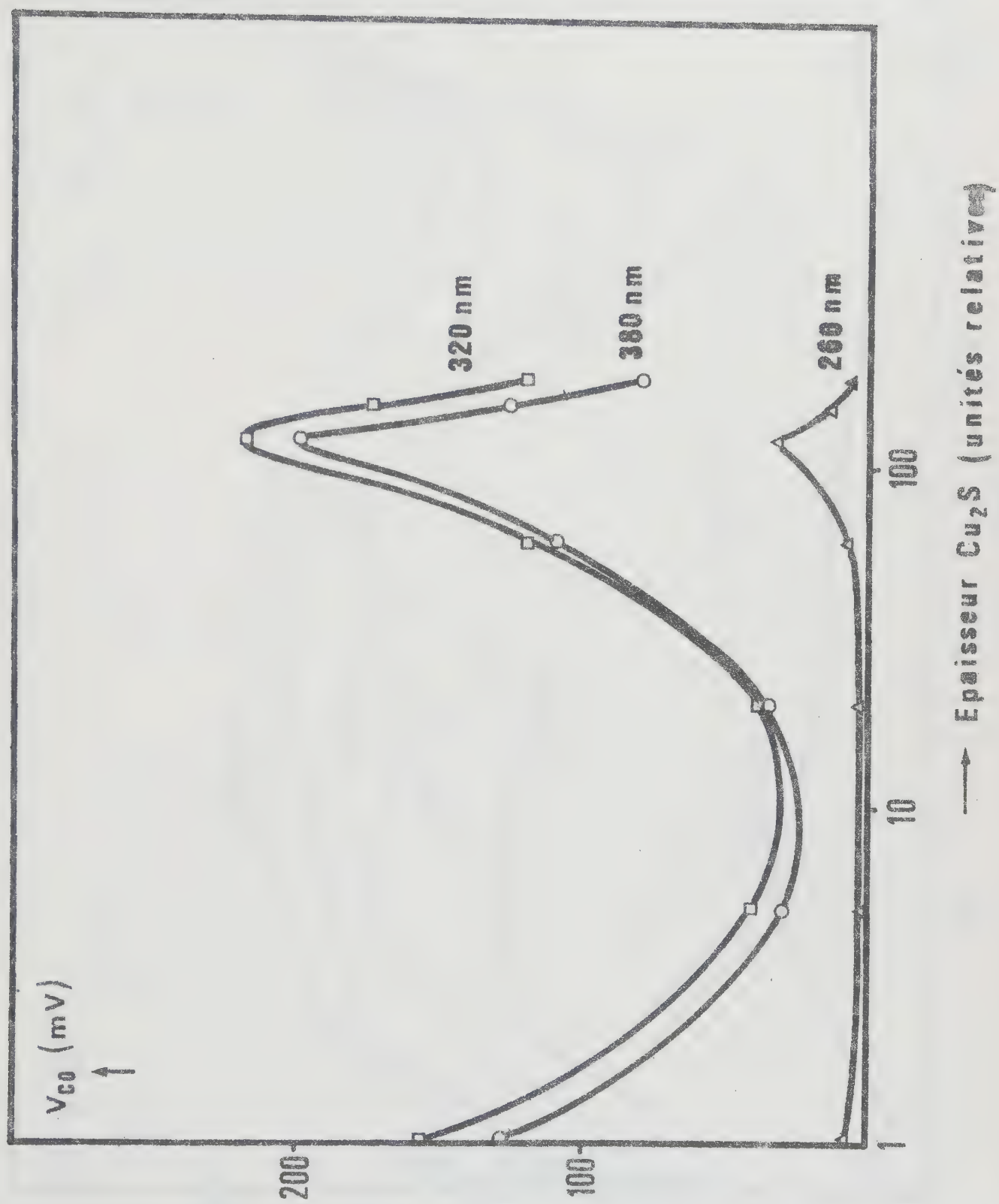
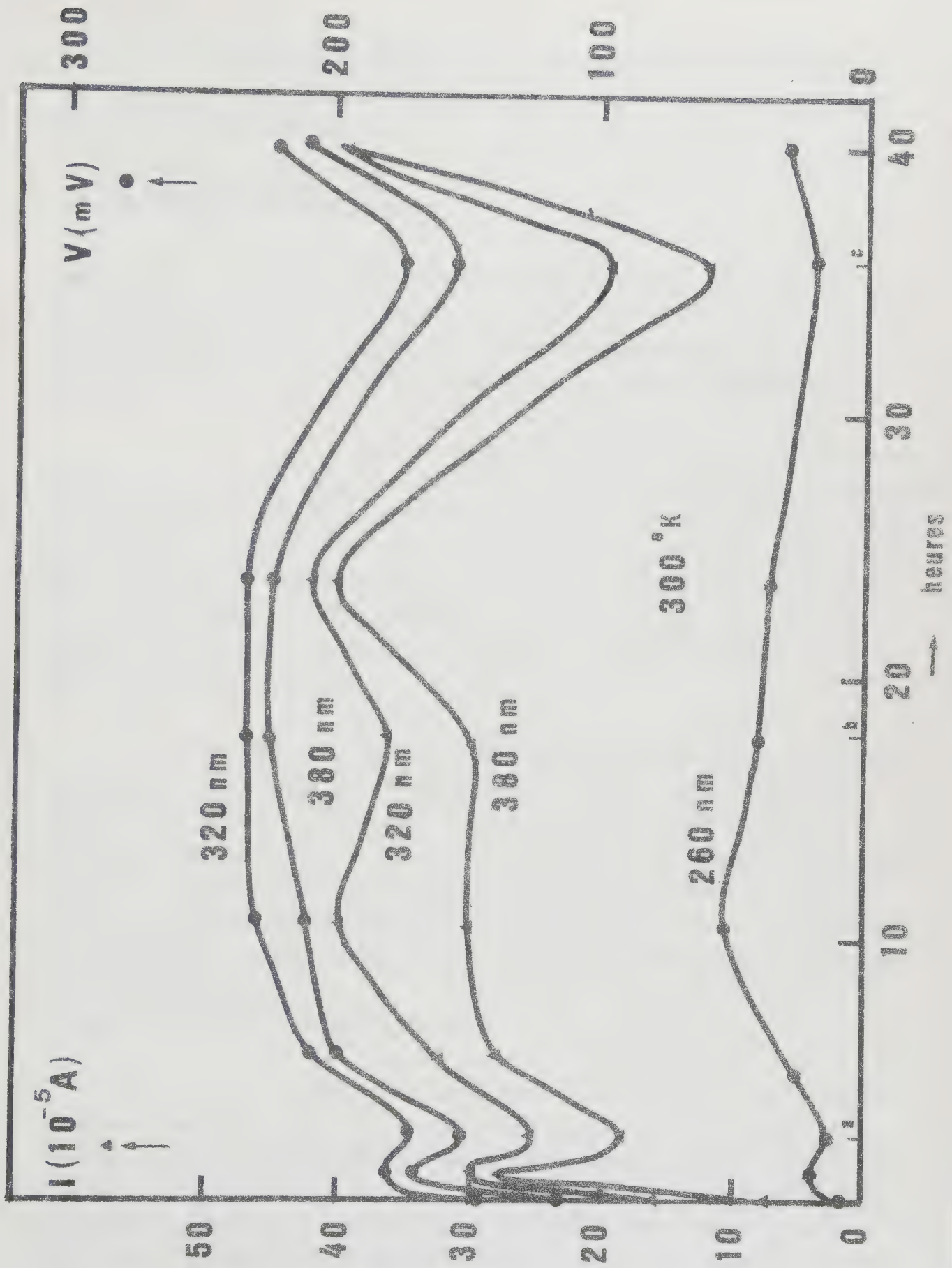


fig. 39

fig. 40



Notons pour terminer, qu'au cours de cette expérience de recuit un déplacement des réponses spectrales de I_{cc} et V_{co} parallèlement à elles-mêmes a été observé.

D) DISCUSSION ET CONCLUSION.

Les modèles existants de la jonction $CdS-Cu_2S$ se basent essentiellement sur deux effets :

- a) le croisement des caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairage.
- b) l'influence d'un éclairage secondaire sur la réponse spectrale de I_{cc} .

Ces effets, inexistants sur les piles S.A.T., n'apparaissent sur les piles Clevite qu'après un recuit de la pile. Le recuit est indispensable à la réalisation des meilleurs rendements. Pourtant, il est difficile de définir actuellement un modèle, l'existence d'un effet tunnel tel celui décrit dans le modèle de Bube [76] ne pouvant pas être exclu. En ce sens, le "quenching" de V_{co} pour une longueur d'onde primaire de $0,5 \mu m$ trouvé sur les piles S.A.T. pourrait être une indication de l'existence à l'interface Cu_2S-CdS d'un pic dans la bande de conduction.

En fait, les caractéristiques générales d'une pile S.A.T sont plutôt celles d'une pile Si. Les piles au CdS sont moins stables que celles au Si. D'abord la structure polycristalline présente une surface effective plus importante que la surface apparente : les risques de contamination de la surface sont plus élevés que sur une pile Si. Ensuite les propriétés spécifiques du Cu_2S favorisent l'instabilité :

- transformation de phase près de la température d'opération des piles, avec formation de Cu libre.
- mobilité ionique considérable du Cu [12].

Il semble aussi que la pile S.A.T., étant donné le ralentissement des études aux U.S.A., soit la seule pile en couche mince ayant atteint un stade de développement avancé. Le rendement de cette pile est déjà bon, mais une compréhension approfondie du mécanisme de fonctionnement stimulera des progrès dans ce domaine. Une étude étendue des diverses propriétés du Cu_2S devrait résoudre les problèmes de stabilité qui présentent s'opposent à leur qualification spatiale.

CONSIDERATIONS SUR LE RENDEMENT DES PILES AU "CdS" ET AU "CdTe"

a) Les piles au "CdS" peuvent se comparer par certains de leurs aspects aux piles au Silicium. La création des paires électron-trou se fait dans le Cu_2S ayant un gap proche de celui du Si. De plus, le gap est indirect pour les deux matériaux.

L'absorption de la lumière doit être aussi totale que possible pour les piles au CdS devant la jonction, car derrière celle-ci il y a un matériau peu adapté à la conversion du spectre énergétique solaire. D'autre part, les photons assez énergétiques pour créer des transitions directes dans le CdS ont un coefficient d'absorption α élevé dans le Cu_2S .

Pour le Si par contre, une centaine de μm de matériau absorbant suivent derrière la jonction. L'épaisseur de la couche superficielle est donc déterminée par des considérations de collection des photons énergétiques créant des porteurs dans une zone perturbée (vitesse de recombinaison élevée à la face supérieure de la pile). En fabriquant des piles Si, on a deux paramètres à sa disposition (épaisseur des couches p et n) pour exploiter au mieux le spectre énergétique du soleil. En fabriquant des piles au CdS on peut uniquement jouer sur l'épaisseur du Cu_2S . De plus, l'unique paramètre a une plage de variation limitée. Des épaisseurs élevées de Cu_2S mènent à de médiocres résistances shunt. En augmentant l'épaisseur de Cu_2S , le courant I_{cc} augmente continuellement, mais la tension V_{co} diminue ⁽¹²⁾.

b) le gap du CdTe est d'après les études théoriques proche du gap idéal. Ceci est exact pour une pile à homojonction, type Si. En effet, les photons ayant une énergie $h\nu < 1,5 \text{ eV}$ traversent le CdTe et sont perdus ; pourtant chaque porteur créé n'est pas potentiellement à même de fournir une énergie correspondant à 1,5 eV mais seulement à 1 eV (V_D des piles $\text{Cu}_2\text{Te-CdTe}$).

Le rendement du dispositif est donc dès le départ de $\approx 30 \%$ inférieur aux calculs théoriques.

Abordons maintenant les problèmes de collection. La partie bleue du spectre est moins bien exploitée que pour les piles au CdS (comparer par exemple les réponses spectrales du photocourant des piles CdS et CdTe obtenues par le même dispositif expérimental).

On peut relier cette diminution de réponse vers l'U.V. à une absorption croissante du Cu_2Te , combinée à une médiocre collection dans ce matériau. Il y a perte plus importante dans l'U.V. pour le CdTe que pour le CdS, et cette perte est d'autant plus grande que l'énergie des photons est plus élevée (les porteurs sont créés de plus en plus près de la surface du Cu_2Te). Nous faisons abstraction de l'absorption des photons énergétiques dans les différentes couches antiréfléchissantes.

La durée de vie des porteurs minoritaires est plus faible dans le CdTe que dans le Cu_2S ($\tau_p \approx 5 \times 10^{-10}$ sec dans le CdTe de type n, $\tau_n \approx 4 \times 10^{-11}$ sec dans le CdTe de type p ^[16]). La collection de porteurs créés par des photons appartenant au front d'absorption du CdTe est donc peu efficace.

Pile	hauteur de la barrière	gap du matériau	Réponse dans le bleu limitée par	Réponse dans le rouge limitée par
Si - Si	$V_D \approx 1$ Volt	1,1 eV	—	—
CdS- Cu_2S	$V_D \approx 1$ Volt	1,2 eV	τ_p dans Cu_2S	épaisseur Cu_2S
CdTe- Cu_2Te	$V_D \approx 1$ Volt	1,45 eV	α du Cu_2Te τ_n dans CdTe (p)	τ_p dans CdTe (n)

S étant la vitesse de recombinaison des porteurs à la surface du Cu_2S .

Nous n'avons rien marqué dans les cases du Si, étant donné que dans cette étude nous avons considéré les piles au Si comme étant idéales. Ceci est d'ailleurs loin d'être le cas :

- La tendance actuelle de diminuer le poids des piles Si en réduisant leur épaisseur limite leur absorption dans le rouge
- Des études d'amélioration des propriétés de la couche n, obtenue en contre-dopant le cristal p, sont en cours. On veut notamment augmenter la durée de vie τ_p des porteurs créés par photons énergétiques près de la surface de la pile.

Perspectives.

Les avantages des piles solaires à hétérojonction ont été amplement décrits dans la littérature [87]/[88]. Comme jonction idéale apparaît un dispositif à effet fenêtre. Cet effet résulte du dépôt d'un semiconducteur 1 à gap élevé ($E_{g1} > 3,5$ eV) sur un semiconducteur 2 à gap faible ($E_{g2} \approx 1,3$ eV). Les photons traversent le semiconducteur à gap élevé et sont absorbés près et dans la jonction existant dans le semiconducteur 2. Cette jonction doit avoir une hauteur de barrière proche du gap E_{g2} .

Le matériau 1 doit se laisser facilement doper, mais peut être épais (ce qui réduit R_S) sans diminuer la collection de façon appréciable. De plus la vitesse de recombinaison élevée des porteurs à la surface d'une pile solaire n'intervient plus. Mais de tous les critères auxquels doit satisfaire le semiconducteur 2, citons en particulier les points suivants, souvent négligés :

- E_{g2} doit être faible pour que sa contribution à la résistance série du dispositif ne soit pas trop importante (E_g faible mène à une concentration de porteurs intrinsèques élevée). Les matériaux à gap élevé doivent être proportionnellement plus dopés pour avoir des résistivités comparables. Ceci est préjudiciable à la durée de vie des porteurs minoritaires.
- le gap du semiconducteur 2 doit être indirect (sinon la durée de vie des porteurs minoritaires est trop faible) mais sa constante d'absorption doit être élevée.
- un autre point en faveur d'un gap faible est qu'il est difficile de réaliser des contacts ohmiques sur des matériaux à gap élevé.

- [1] R.S. OHL U.S. Pat. 2.402.662 (1941)
- [2] W.G. PFANN, W. van ROOSBROECK J. Appl. Phys. 25, 1422 (1954)
- [3] D.M. CHAPIN, C.S. FULLER, G.L. PEARSON J. Appl. Phys. 25, 676 (1954)
- [4] H. WELKER Z. Naturforsch. 7a, 744 (1956)
- [5] J.J. LOFERSKI J. Appl. Phys. 27, 777 (1956)
- [6] A.R. GOBAT, M.F. LAMORTE, G.W. Mc IVER IRE Trans. Mil. Elect. ME-6, 20 (1962)
- [7] Contract AF 33 (616) - 6615
- [8] A.S. EPSTEIN, W.O. GROVES Adv. Energy Conv. 5, 161 (1965)
- [9] D.C. REYNOLDS, G. LEIES, L.L. ANTES, R.E. MARBURGER Phys. Rev. 96, 533 (1954)
- [10] F.A. SHIRLAND Adv. Energy Conv. 6, 201 (1966)
- [11] D.A. CUSANO Doctoral Dissertation, Rensselaer Polytech. Inst. (1959)
- [12] W. PALZ, J. BESSON, J. FREMY, T. NGUYEN DUY, J. VEDEL 8th Photovoltaic Specialists Conference, Seattle U.S.A. (1970)
- [13] A.E. SPAKOWSKI, A.F. FORESTIERI 7th Photovoltaic Specialists Conference Pasadena U.S.A. (1968)
- [14] D.A. JENNY, J.J. LOFERSKI, P. RAPPAPORT Phys. Rev. 101, 1208 (1956)
- [15] D.A. CUSANO Solid St. Electron. 6, 217 (1963)
- [16] R.W. ALDRICH, D.A. CUSANO Contract AF 33 (657) - 10601 (1965)
- [17] J. LEBRUN Proc. of the Int. Conf. on the Phys. and Chem. of Semiconductor Heterojunctions and Layer Structures, Budapest Hungary IV 163 (1970)
- [18] V.N. KOMASHCHENKO, N.B. LUKYANCHIKOVA, G.A. FEDORUS, M.K. SHEINKMAN Proc. of the Int. Conf. on the Phys. and Chem. of Semiconductor Heterojunction and Layer Structures, Budapest Hungary I 213 (1970)
- [19] W. SHOCKLEY Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New-York (1950)
- [20] G.B. DUBROVSKII Sov. Phys. Sol. St. 2, 536 (1960)
- [21] S.M. RYVKIN Photoelectric Effects in Semiconductors, Consultants Bureau, New-York (1964)
- [22] W. SHOCKLEY Bell Syst. Tech. J. 28, 435 (1949)
- [23] C.T. SAH, R.N. NOYCE, W. SHOCKLEY Proc. IRE 45, 1228 (1957)
- [24] M. WOLF, H. RAUSCHENBACH Adv. Energy Conv. 3, 455 (1963)
- [25] M.B. PRINCE J. Appl. Phys. 26, 534 (1955)
- [26] R.L. CUMMEROW Phys. Rev. 95, 16 (1954)
- [27] R.L. CUMMEROW Phys. Rev. 95, 561 (1954)
- [28] E.S. RITTNER Phys. Rev. 96, 1708 (1954)
- [29] J.J. LOFERSKI J. Appl. Phys. 27, 777 (1956)
- [30] J.J. WYSOCKI, P. RAPPAPORT J. Appl. Phys. 31, 571 (1960)
- [31] P.A. CROSSLEY, G.T. NOEL, M. WOLF Contract NASW-1427
- [32] M. WOLF Proc. IRE 48, 1246 (1960)
- [33] G.P. SOROKIN Sov. Phys. J. 4, 92 (1965)
- [34] J. LEBRUN, F. BESCOND, V. Q. VU, A. COLLET, G. BESSONNEAU Rapport Annuel 69 C.N.E.S. 249

- [35] D. BONNET, H. RABENHORST Proc. of the Int. Conf. on the Phys. and Chem. of Semiconductor Heterojunctions and Layer Structures, Budapest Hungary I 119 (1970)
- [36] R.L. ANDERSON I.B.M. J. Res. Dev. 4, 283 (1960)
- [37] W.G. OLDHAM, A.G. MILNES Solid St. Electron. 6, 121 (1963)
- [38] R.L. ANDERSON Solid St. Electron. 5, 341 (1962)
- [39] W.G. OLDHAM, A.G. MILNES Solid St. Electron. 7, 153 (1964)
- [40] S.I. NOVIKOVA Fiz. Tverd. Tela 2, 2341 (1960)
American Institute of Physics Hand book, Mc Graw Hill New York (1963)
- [41] R.H. BUBE Photoconductivity of Solids, Wiley, New York (1960)
- [42] B.P. GRICHAS, M.P. MIKALKEVICHYNS, V.S. RINKYAVICHYNS Proc. 4th All-Union Conference on Photoelectric Effects in Semiconductors, Odessa (1965)
- [43] M.A. MIRDZHALILOVA, L. G. PARITSKII Sov. Phys. Sol. St. 8, 2468 (1967)
- [44] A. ROSE Photoconduction, Dunod, Paris (1966)
- [45] H.J. DITTFELD, J. VOIGT Phys. Stat. Sol. 3, 1941 (1963)
- [46] K.H. NICHOLAS, J. WOODS Brit. J. Appl. Phys. 15, 783 (1964)
- [47] L.R. WEISBERG, H. SCHADE J. Appl. Phys. 39, 5149 (1968)
- [48] D. de NOBEL Philips Res. Repts. 14, 361 (1959)
- [49] W. SHOCKLEY, W.T. READ Phys. Rev. 87, 835 (1952)
- [50] R. LANÇON, Y. MARFAING J. Physique 30, 97 (1969)
- [51] H.K. HENISCH Rectifying Semiconductor Contacts, Clarendon, Oxford (1957)
- [52] B. SEGALL, M.R. LORENZ, R.E. HALSTED Phys. Rev. 129, 2471 (1963)
- [53] M.V. ALEKSENKO, E.N. ARKAD'EVA, O.A. MATVEEV Sov. Phys. Semiconductors 4, 349 (1970)
- [54] E.N. ARKAD'EVA, O.A. MATVEEV, V.A. SLADKOVA. Sov. Phys. Semiconductors 2, 1264 (1970)
- [55] J.J. LOFERSKI, P. RAPPAPORT dans Methods of Experimental Physics Vol 6. Part B, Academic Press, New York (1959)
- [56] S. YAMADA J. Phys. Soc. Japan 17, 645 (1962)
- [57] P.W. DAVIS, T.S. SHILLIDAY Phys. Rev. 118, 1020 (1960)
- [58] H. FISCHER, I. GEHRKE, R. GERETH, W. PSCHUNDER, W. SCHOBERL ESTEC Contract N° 459/67 AA
- [59] H.A. BETHE MIT, Radiation Laboratory Report 43/12
- [60] J.B. GUNN Proc. Phys. Soc. B 67, 575 (1954)
- [61] Yu.A. VODAKOV, G.A. LAMAKINA, G.P. NAUMOV, Yu. P. MASLAKOVETS Sov. Phys. Sol. St. 2, 11 (1960)
- [62] M. WOLF Proc. IRE 48, 1246 (1960)
- [63] A.G. FISCHER Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press, New-York (1966)
- [64] J. TAUC Rev. Mod. Phys. 29, 308 (1957)
- [65] C.A. MEAD Solid St. Electron. 9, 1023 (1966)
- [66] R.K. SWANK Phys. Rev. 153, 844 (1967)

- [67] F.A. PADOVANI, R. STRATTON Solid St. Electron. 9, 695 (1966)
- [68] A.Y.C. YU Solid St. Electron. 13, 239 (1970)
- [69] V.L. RIDEOUT, C.R. GROWELL Solid St. Electron. 13, 993 (1970)
- [70] H.H. WOODBURY, M. AVEN J. Appl. Phys. 39, 5485 (1968)
- [71] D. KAHNG Solid St. Electron. 6, 281 (1963)
- [72] R.S. MULLER, R. ZULEEG J. Appl. Phys. 35, 1550 (1964)
- [73] S.M. SZE Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York (1969)
- [74] H. RICKERT, H. MATHIEU ESTEC Contract N° 617/68 s1
- [75] A.E. van AERSCHOT, J.J. CAPART, K.H. DAVID, M. FABRICOTTI, K.H. HEFFELS, J.J. LOFERSKI, K.K. REINHARTZ 7th Photovoltaic Specialists Conference Pasadena U.S.A. (1968)
- [76] W.D. GILL, R.H. BUBE J. Appl. Phys. 41, 3731 (1970)
- [77] J. LINDMAYER, A.G. REVESZ Proc. of the Int. Conf. on the Phys. and Chem. of Semiconductor Heteronjunctions and Layer Structures Budapest Hungary II-397 (1970)
- [78] L.R. SHIOZAWA, G.A. SULLIVAN, F. AUGUSTINE Contract AF 33 (615) - 5224 (1966)
- [79] H.W. BRANDHORST, R.L. SCHALLA, A.E. POTTER, Jr., L. ROSENBLUM NASA TN D 5521 (1970)
- [80] R. MARSHALL, S.S. MITRA J. Appl. Phys. 36, 3882 (1965)
- [81] H. FRIEDRICH Phys. Stat. Sol. 12, 149 (1965)
- [82] G. GETOV, J. STANISLOVA Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 19, 885 (1966)
- [83] I.V. EGOVA Sov. Phys. Semiconductors 2, 266 (1968)
- [84] A.E. van AERSCHOT, K.K. REINHARTZ Coll. int. sur les cellules solaires, Toulouse, France (1970)
- [85] G.B. ABDULLAEV, Z.A. ALIYAROVA, E.H. ZAMANNOVA, G.A. ASADOV phys. stat. sol. 26, 65 (1968)
- [86] W.D. GILL, R.H. BUBE J. Appl. Phys. 41, 1694 (1970)
- [87] S.S. PERLMAN Adv. Energy Conv. 4, 187 (1964)
- [88] R. SAHAI, A.G. MILNES Solid St. Electron. 13, 1289 (1970)

NOM DE L'ETUDIANT : LEITZ Paul

NATURE DE LA THESE : DOCTEUR INGENIEUR

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le

Le Président du Conseil de l'Université de

NANCY I

J.R. HELLUY

